Über Formylcellulose.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen philosoph. Fakultät
der Universität Leipzig

vorgelegt von

Paul Döge

aus Leipzig.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

LEIPZIG,
Druck von Sturm & Koppe (A. Dennhardt),
1914.

Angenommen von der III. Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und Paal.

LEIPZIG, den 12. März 1914.

Der Procancellar
Kirchner.

Nachstehende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. B. Rassow,

für die Anregung zu dieser Arbeit ebenso wie für die mir stets zuteil gewordene Unterstützung und das mir in reichem Maße bewiesene Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

Seite

A. Einleitung 1
B. Allgemeiner Teil 5
I. Bestimmung des Säuregehaltes der Formylcellulosen . . . 5
II. Methoden zur Darstellung der Formylcellulosen 7
III. Die Löslichkeitsverhältnisse der Formylcellulosen 22
IV. Die Spaltungserscheinungen bei den Formylcellulosen . . 26
C. Experimenteller Teil 32
I. Über die Bestimmung des Ameisensäuregehaltes der Formylcellulosen 32
II. Über die Darstellung von Formylcellulosen 33
1. Einwirkung eines Gemisches von Phosphoroxychlorid und Ameisensäure unter Zusatz von Natriumformiat auf Cellulose und Hydrocellulose 33
2. Einwirkung eines Gemisches von Phosphoroxychlorid und Ameisensäure ohne Zusatz von Natriumformiat auf Cellulose oder deren Abkömmlinge 38
A. Der Reaktionsverlauf in der Wärme 39
B. Der Reaktionsverlauf bei Zimmertemperatur . . . 41
3. Einwirkung von Ameisensäure auf Cellulose oder ihre Abkömmlinge unter Zuhilfenahme anderer hydrolisierend wirkender Reagentien 52
A. Schwefelsäure als Kondensationsmittel 52
B. Zinkchlorid als Kondensationsmittel 53
C. Sulfurylchlorid als Kondensationsmittel 54
4. Einwirkung von Ameisensäure allein auf Hydratcellulosen 55
A. Einwirkung von Ameisensäure auf Hydratcellulosen, die aus Lösungen in Schwefelsäure regeneriert wurden 56
B. Einwirkung von Ameisensäure auf Pauly-Kunstseide in geformtem Zustand 57
C. Einwirkung von Ameisensäure auf Pauly-Kunstseide in ungeformtem Zustand 60
D. Untersuchungen von Präparaten, die aus der Technik stammten 62
E. Die Erhöhung des Ameisensäuregehaltes durch Behandlung der Formylcellulosen mit Ameisensäure . . 64

III. Lösungsversuche mit Formylcellulosen 69
A. Ameisensäure als Lösungsmittel 70
B. Zinkchlorid als Lösungsmittel 73
C. Phenol als Lösungs- und Trennungsmittel 73
D. Pyridin als Lösungsmittel 76
E. Acetin als Lösungs- und Trennungsmittel 76
F. Milchsäure und 50 % ige Essigsäure als Lösungsmittel . 78
IV. Die Spaltungsversuche 78
A. Die Aufspaltung der Formylcellulose bei ihrer Darstellung 78
B. Die Spaltungen der Formylcellulose im fertigen Zustand 80
a) durch chemische Agentien 80
b) beim Aufbewahren 80
c) beim Behandeln mit Wasser und Alkohol 81
C. Die Spaltungen anderer Ameisensäureester durch Wasser 89
a) Spaltungen des Äthylformiats 90
b) Spaltungen des Isoamylformiats 91
D. Zusammenfassung 94

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547019_0030

A. Einleitung.

Die esterartigen Verbindungen der Cellulose mit den Fettsäuren haben in den letzten beiden Jahrzehnten infolge ihrer Verwendbarkeit in der Technik zu Kunstseide, Films usw. so an Bedeutung gewonnen, daß die vielen Arbeiten und Patente hierüber nicht Wunder nehmen. Weitaus die meiste Berücksichtigung haben die Acetylcellulosen gefunden. Demgegenüber ist es auffallend, daß über die Formylcellulosen verhältnismäßig wenige Arbeiten veröffentlicht sind. Herr Professor Dr. B. Rassow veranlaßte mich daher, über dieses noch wenig erforschte Gebiet zu arbeiten. Meine spezielle Aufgabe war es zunächst, ein ähnliches Verfahren zur Darstellung der Formylcellulose auszuarbeiten, wie es W. Beck[1]) im gleichen Institut mit Erfolg auf Acetylcellulose angewandt hatte. Hiernach wird die Cellulose der Einwirkung eines Gemisches von Natriumacetat, Eisessig und Phosphoroxychlorid unterworfen; ich sollte die Reaktion unter Zuhilfenahme der entsprechenden Ameisensäureverbindungen ausführen. Im Laufe meiner Untersuchungen erweiterte sich dann das Gebiet: ich arbeitete noch ein anderes, ähnliches Verfahren aus, entdeckte aber vor allem an meinen Formylcellulosen viele Eigenschaften, von denen in der Literatur nichts erwähnt war. Ich stellte daher nach den verschiedensten Patentvorschriften Formylcellulosen dar, um diese Eigenschaften nachzuprüfen und bei Übereinstimmung ihre allgemeine Gültigkeit darzutun. So wurde letzten Endes eine Untersuchung der verschiedenen Ameisensäureester der Cellulose zum wichtigsten Zweck meiner Arbeit.

Hierzu war es zunächst unerläßlich, die gesamte Literatur über dieses Gebiet aufzusuchen. Dabei fand ich, daß seit den ersten Versuchen zur Darstellung dieser Verbindungen, die

[1]) W. Beck, Inaug.-Diss. Leipzig 1912.

etwa 10 Jahre zurückliegen, nur wenige rein wissenschaftliche Untersuchungen angestellt worden sind. Etwas reichhaltiger ist die Patentliteratur. Eine Zusammenstellung kann ich mir ersparen, da eine solche vor kurzer Zeit in ausführlicher Weise in einer englischen Zeitschrift von E. C. Worden[1]) gegeben ist. Diese ist hinsichtlich der Patentschriften vollständig; von den sonstigen Arbeiten fehlen nur wenige; diese finden sich im Laufe meiner Arbeit angegeben.

Bei den Versuchen zur Darstellung von Formylcellulose mußte von vornherein der Umstand berücksichtigt werden, daß von der Ameisensäure kein Anhydrid existiert; diese Verbindung wird ja für die Bereitung der Acetylcellulosen (und ebenso für die Ester der höheren Fettsäuren) fast ausschließlich benutzt. Es stellte sich aber die erfreuliche Tatsache heraus, daß die Ameisensäure selbst eine viel eingreifendere Wirkung auf Cellulose ausübt, als ihre höheren Homologen; man kann also statt des Anhydrids in diesem Falle die Säure anwenden. Hierdurch ist die Möglichkeit gegeben, Formylcellulosen verhältnismäßig billig herzustellen, zumal hochkonzentrierte Ameisensäure gegenwärtig nach neuen, rationellen Verfahren in großem Maßstabe fabriziert wird. Daß trotzdem die Formylcellulosen noch nicht zum ernsthaften Konkurrenten der Acetylcellulosen geworden sind, liegt an ihren vielen störenden Eigenschaften, die man bisher noch nicht hat beseitigen können. Einerseits ist es noch nicht gelungen, Verbindungen mit so hohem Säuregehalt zu erreichen, wie er etwa einer Triacetylcellulose entspricht. Hieraus folgt der weitere Nachteil, daß es nur wenige Lösungsmittel für Formylcellulosen gibt. Denn diejenigen, die nur einen geringen Prozentsatz an Ameisensäure enthalten, stehen der Cellulose, die ja gerade für Lösungsmittel recht unzugänglich ist, noch sehr nahe. Es ist daher kaum erstaunlich, daß es bisher noch nicht gelungen ist, Lösungsmittel für Formylcellulosen zu finden, die technisch ebenso nutzbringend angewandt werden könnten, wie etwa Acetylentetrachlorid oder Aceton für Acetylcellulosen. Auch in dieser Richtung habe ich viele Versuche angestellt; es gelang mir sogar, einige

[1]) J. Soc. Chem. Ind. **31**, 1064ff. (1912).

neue Lösungsmittel zu finden, die aber wohl mehr wissenschaftliches Interesse beanspruchen.

Der hauptsächlichste Grund aber, der gegen die technische Anwendung der Formylcellulosen spricht, ist meiner Ansicht nach in ihrer Unbeständigkeit zu suchen. Merkwürdiger Weise ist hiervon in der gesamten Literatur nur ein einziges Mal die Rede, in einer Arbeit von Croß und Bevan,[1]) und auch dort nur in einer kurzen Bemerkung. Dabei ist die Neigung der Formylcellulosen, sich in ihre Komponenten zu spalten, so ausgesprochen, daß es kaum gelingen dürfte, sie zu beseitigen, und daß deswegen der Verwendbarkeit stets eine recht enge Grenze gezogen sein wird. Die leichte Spaltbarkeit war es auch, die mir bei meinen Versuchen so große Schwierigkeiten bereitete. Anfangs waren mir die vielen Mißerfolge bei der Darstellung meiner Formylcellulosen lange Zeit hindurch unerklärlich. Des öfteren erhielt ich trotz übereinstimmender Arbeitsweise die verschiedenartigsten Produkte, säurereiche und solche, die überhaupt keine Säure bei der Analyse aufwiesen. Nach und nach gelang es mir dann, nachzuweisen, daß die im Verlaufe der Reaktion bereits gebildeten Formylcellulosen äußerst leicht teilweise oder vollständig aufgespalten werden können, und daß diese Verseifung in Gegenwart von Wasserstoff- oder Hydroxylionen sehr schnell vor sich geht. Beim Fällen der Reaktionsmasse mit Wasser — dies Mittel wurde anfangs immer angewandt — war nun zur Bildung von Wasserstoffionen aus den stets anwesenden Säuren reichlich Gelegenheit geboten. Wollte man also ihrer verseifenden Wirkung Einhalt tun, so war es nötig, die ausgefällte Formylcellulose nur möglichst kurze Zeit mit Wasser in Berührung zu lassen, d. h. also, vor allem das Auswaschen zu beschleunigen. Hier stellte sich nun die neue Schwierigkeit in den Weg, daß die Hilfsmittel, die ein Laboratorium bietet, im allgemeinen nicht ausreichen, um größere Mengen schleimiger Stoffe in genügend kurzer Zeit auszuwaschen. In der Technik, die gut wirkende Centrifugen anwenden kann, sind die Bedingungen wesentlich günstiger. Vielleicht hängt es damit zusammen, daß diese Verseifungen

[1]) J. Lond. Chem. Soc. **99**, Juli 1911, S. 1450 ff.

beim Behandeln mit Wasser bei der fabrikmäßigen Herstellung allem Anscheine nach nicht so oft beobachtet worden sind, wie es bei meinen Versuchen geschah. Mir gaben diese Spaltungserscheinungen dann Veranlassung, die Beständigkeit der Formylcellulose nach vielen Richtungen und unter den verschiedensten Umständen systematisch zu untersuchen. Bei allen weiteren Forschungen auf diesem Gebiet müssen diese Verhältnisse von vornherein gebührend berücksichtigt werden.

Bei den Untersuchungen, die ich angestellt habe, wurde der Hauptwert darauf gelegt, die Formylcellulose in ihrem chemischen Verhalten, d. h. hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrer chemisch wichtigen Eigenschaften, zu prüfen. Durch Arbeiten anderer Chemiker wurde mir recht wenig Anhalt gegeben; erschienen doch die meisten Veröffentlichungen über das Gebiet erst im Laufe meiner Untersuchungen. So kam es, daß meine Versuche meist recht lange Zeit in Anspruch nahmen, bis sie zu einem einwandfreien Ergebnis führten. Es konnte daher weniger Rücksicht darauf genommen werden, ob und wie weit die Produkte in technischer Hinsicht verwertbar seien.

B. Allgemeiner Teil.

I. Bestimmung des Säuregehalts der Formylcellulosen.

Um über die Natur der gebildeten Formylcellulosen Bescheid zu wissen, war es natürlich in erster Linie nötig, den Gehalt der an die Cellulose gebundenen Ameisensäure festzustellen. Je höher dieser war, d. h. je weiter infolge des entstandenen Esters das Molekül der Cellulose verändert war, um so brauchbarere Produkte waren zu erwarten.

Für die Säurebestimmung stehen zwei Methoden zur Verfügung; die auf alkalischem Wege, die ja meistenteils bei der Verseifung von Estern angewandt wird, und die auf saurem Wege, die gerade bei den Celluloseestern große Vorteile hat. Ost[1]) hat für Acetylcellulosen ausführlich dargetan, daß eine Verseifung mit Alkalien unzuverlässige Werte gibt und erst später[2]) eine einigermaßen genaue Methode dieser Art ausgearbeitet. Daß auch bei den Formylcellulosen diese Verseifung unsichere Werte ergibt, geht aus einigen Angaben hervor, die sich in einer Arbeit von Croß und Bevan[3]) finden. Ein Produkt, das bei der alkalischen Verseifung einen Säuregehalt von 44% aufwies, ergab bei der Elementaranalyse Werte, die auf ein Monoformiat, das etwa 24% Säure erfordert, passen. Ferner lieferte ein Präparat, das sich bei der Elementaranalyse als eine nur wenig veränderte Cellulose herausstellte, also höchstens 3—4% Säure enthielt, bei der Behandlung mit Kalilauge über 40% Säure. Diese Versuche zeigen, daß Alkalien aus den Formylcellulosen große Mengen Säure abspalten, die aus Zersetzungsprodukten des veränderten Cellulosekomplexes stammen. Ich verzichtete deshalb von vornherein auf

[1]) Z. angew. Chem. **19**, 995 ff (1906).
[2]) Z. angew. Chem. **25**, 1467 (1912).
[3]) loc. cit.

die alkalische Verseifung und wandte die mit konzentrierter Schwefelsäure an, die Ost[1]) für Acetylcellulosen ausgearbeitet hat, und die ich mit wenigen Änderungen für meine Formylcellulosen benutzen konnte. Es stellte sich heraus, daß die von Ost angegebene Konzentration der Schwefelsäure, 1 Volumen Wasser auf 1 Volumen Säure, bei den meisten Produkten keine klare Lösung ergab; daher wurden 2 Volumina Säure mit einem Volumen Wasser verdünnt. Die Verseifung war hiermit nach 2 Tagen vollständig, und es konnte jetzt die abgespaltene Säure aus der mit Wasser verdünnten Lösung im kohlensäurefreien Dampfstrom übergetrieben werden. Es mußte noch festgestellt werden, ob die Ameisensäure bei einer konstanten Stärke des Dampfstroms in der gleichen Zeit übergeht wie die Essigsäure. Ein blinder Versuch zeigte, daß 0,4 g Ameisensäure, eine Menge, die bei einer Anwendung von 0,8 g Formylcellulose zur Analyse einem Säuregehalt von 50% entspricht, in 4 Stunden vollständig überdestilliert waren, wenn der Dampfstrom in der Stunde etwa 400 ccm Wasser lieferte. Da größere Mengen Ameisensäure in keinem Fall vorhanden waren, wurde stets so destilliert, daß in 4 Stunden 1600 ccm übergingen.

Bei der Säurebestimmung der Acetylcellulosen machte Ost[1]) die Beobachtung, daß von dem Zeitpunkte an, als alle Essigsäure übergetrieben sein mußte, weiterhin minimale Mengen von Säure, etwa 0,3% in der Stunde, abgespalten wurden. Es sind das saure Zersetzungsprodukte der Cellulose, die natürlich auch schon vorher mit übergehen und zu hohe Werte des Essigsäuregehalts verursachen. Nach einer späteren Angabe korrigiert Ost diesen Fehler dadurch, daß er weitere 4 Stunden destillierte und die während dieser Zeit übergegangene Säure, als Essigsäure berechnet, von dem ersten Wert abzog. Nach einer neueren Angabe jedoch setzen Ost und Katayama[2]) alles in den ersten 4 Stunden Übergegangene in Rechnung. Im Gegensatz hierzu will Stein[3]) eine Korrektur jener Art angebracht wissen. Er untersuchte die Säureabspaltung von Hydrocellulose und vom Celluloserückstand

[1]) loc. cit. S. 995.
[2]) Z. angew. Chem. **25**, 1469 (1912).
[3]) Z. angew. Chem. **26**, 677 (1913).

einer Acetylcellulose bei der Einwirkung kochender, verdünnter Schwefelsäure und erhielt in beiden Fällen verhältnismäßig beträchtliche Werte. Daher stellte er bei seinen Säurebestimmungen die Größe dieses Anteils für je 100 ccm des Destillats fest und zog das entsprechende Vielfache dieses Wertes von der Gesamtmenge der Säure ab.

Auch ich machte bei meinen Formylcellulosen die Beobachtung, daß diese Zersetzungsprodukte des Celluloserestes stets auftraten. Ich stellte sie zunächst bei einer Hydrocellulose fest, die ich zu dem Zweck genau so vorbereitete, wie die Formylcellulosen zur Säurebestimmung. Bei der Destillation fand ich in 1600 ccm des Destillats eine Säuremenge, die, auf Ameisensäure berechnet, ca. 2% des angewandten Gewichtes der Hydrocellulose ausmachte. Ebenso fand ich bei den Verseifungsprodukten der Formylcellulose, die ich bei den präparativen Arbeiten des öfteren unerwünschter Weise erhielt, stets einen kleinen Säuregehalt bei der Destillation, der nie unter 1½% des Gewichtes des Ausgangsmaterials betrug. Es sind daher die Angaben des Säuregehalts der einzelnen Präparate, der aus der gesamten überdestillierten Säuremenge berechnet wurde, durchweg um 1½—2% zu hoch.

II. Methoden zur Darstellung von Formylcellulose.

W. Beck[1]) hat in der technologischen Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums ein Verfahren zur Darstellung von Acetylcellulose ausgearbeitet, bei dem er auf Cellulose ein Gemisch von Natriumacetat, Phosphoroxychlorid und Eisessig in geeigneten Mengenverhältnissen einwirken ließ. Der leitende Gedanke hierbei war, das sonst in fast allen Patenten angewandte, teure Essigsäureanhydrid dadurch auszuschalten, daß seine Bildung aus Natriumacetat und Phosphoroxychlorid sich während der Reaktion vollzog. Dabei wurde die Bemerkung gemacht, daß auch die Essigsäure als acetylierendes Mittel wirkte. Herr Professor Dr. B. Rassow veranlaßte mich nun, die gleichen Versuche unter Anwendung der entsprechenden Ameisensäureverbindungen auszuführen. Da das Anhydrid der Ameisensäure nicht existiert, war auf diesem

[1]) Inaug.-Diss. Leipzig 1912.

Wege die Möglichkeit gegeben, seine Bildung wenigstens intermediär hervorzurufen und so gleichwohl seine Reaktion auf Cellulose festzustellen. Es wäre ja möglich gewesen, daß die bis dahin benutzten Methoden nur deswegen mäßige Resultate lieferten, weil bei ihnen sämtlich nur die Ameisensäure als solche als formylierendes Mittel wirkte.

Bei Ausarbeitung meines Verfahrens hielt ich mich bezüglich der Mengenverhältnisse eng an die von Beck angegebenen Zahlen, die ich nur auf Ameisensäure umrechnete. Es stellte sich heraus, daß diese Mengen auch hier die günstigsten waren. Das Wesentliche war, daß die aus dem Phosphoroxychlorid entstehenden Mineralsäuren, Salz- und Phosphorsäure, fast gänzlich durch Natriumformiat abgebunden wurden und nur ein geringer Überschuß des Säurechlorids zur Anwendung kam. Bei den stark hydrolysierenden Mitteln, die an dieser Reaktion beteiligt waren, bestand die Gefahr, daß ein Teil der Cellulose so weit abgebaut werden konnte, daß er wasserlöslich wurde; eine Verringerung der Ausbeute war die Folge. Auch ein nicht bis zu diesem äußersten Maße gehender Abbau des Cellulosemoleküls mußte störend wirken, da solchen Produkten die technisch wertvollen Eigenschaften fehlen. Es mußte also darauf gesehen werden, die Hydrolyse möglichst einzuschränken. Das geschah in erster Linie durch Verkürzung der Reaktionsdauer, die durch Anwendung von Hydrocellulose statt Cellulose herbeigeführt wurde. Es stellte sich heraus, daß hiermit nach 20 Stunden die Reaktion beendet war; bei weiterer Einwirkung trat keine Erhöhung des Ameisensäuregehalts ein. Sodann durfte keine allzu hohe Temperatur angewandt werden, da hierdurch natürlich die Hydrolysierung verstärkt wird; zu tiefe Temperaturen hatten anderseits eine unerwünschte Verlängerung der Reaktionsdauer im Gefolge; als günstigste Temperatur stellte sich die von 65° heraus.

Die Ausfällung der Reaktionsmasse geschah mit Wasser; hierin lösten sich die Salze und Säuren, und die Formylcellulose blieb als grobkörniger Niederschlag zurück. Durch den Zusatz von Wasser war nun reichlich Gelegenheit zur Bildung von Wasserstoffionen gegeben; denn es waren stets freie, nicht als Salze gebundene Mineralsäuren, die aus dem Phosphoroxychlorid stammten, vorhanden, ferner auch eine

große Menge überschüssiger Ameisensäure, die ja auch einer beträchtlichen elektrolytischen Dissoziation unterliegt. Diese Ionen waren es, die eine Spaltung der gebildeten Formylcellulose in sehr kurzer Zeit bewirkten. Es kam also darauf an, das Auswaschen möglichst schnell vorzunehmen; hierbei zur Neutralisation alkalische Mittel anzuwenden, war nicht ratsam, da die Hydroxylionen eine noch viel stärkere, verseifende Wirkung besitzen. Bei den späteren Arbeiten wurde eine Beschleunigung des Auswaschens teilweise auf Kosten der Gründlichkeit herbeigeführt und nie mehr bis zur völligen Säurefreiheit gewaschen. Auch bei dieser Operation war es sehr störend, wenn bei der Formylierung die Cellulose weitgehend hydrolysiert worden war: der Niederschlag war dann schleimig und verstopfte die Filterporen: es trat also viel leichter eine Abspaltung ein. Das Auswaschen konnte bei gut gelungenen Präparaten auf 3 Stunden herabgesetzt werden; doch trat auch schon in dieser Zeit stets eine geringe Aufspaltung ein. — Zur Verminderung der Dissoziation der Säuren ein anderes Fällungsmittel, etwa Alkohol, anzuwenden, war nicht möglich, da sich hierin die Natriumsalze nicht lösten.

Die ausgewaschene Formylcellulose mußte bei niedriger Temperatur getrocknet werden, da sie wegen ihrer Unbeständigkeit auch nach ihrer Fertigstellung leicht Säure abspaltet. Die Endprodukte waren meist sehr hart, ziemlich dunkel und von körniger Struktur. Die Films hieraus waren spröde und unzusammenhängend; sie wiesen darauf hin, daß das Cellulosemolekül trotz aller Vorsicht zu weitgehend hydrolysiert worden war. Auch der Umstand, daß man, wenn der Ester vollständig verseift worden war, stets ein körniges, stark reduzierendes Produkt bekam, das in jeder Hinsicht einer Hydratcellulose ähnelte, ließ erkennen, daß unter den genannten Reaktionsbedingungen das Cellulosemolekül stets weitgehend verändert wird. Diesen Eingriff allein auf die hydrolysierende Wirkung des Phosphoroxychlorids zurückzuführen, ist nicht richtig. Denn Beck erhielt ja bei gleicher Arbeitsweise Acetylcellulosen, die sich von einer Hydrocellulose mit normalem Reduzierungsvermögen ableiten. Bei meinen Versuchen muß es also die Ameisensäure sein, der dieser weitergehende Eingriff auf das Cellulosemolekül zuzuschreiben ist. Schon Croß und

Bevan[1]) weisen darauf hin, daß die Ameisensäure auf Cellulose nicht nur veresternd wirkt; hiermit wäre also ein neuer Beweis für ihre hydrolysierende Fähigkeit gegeben.

Daß die Ameisensäure auf Cellulose viel tiefer einwirkt als die Essigsäure, folgt auch aus dem Umstand, daß die beschriebene Reaktion bei der Formylcellulose wesentlich schneller vor sich geht als bei der Acetylcellulose. Zugleich läßt diese größere Reaktionsgeschwindigkeit erkennen, daß die Esterifizierungskonstante der Ameisensäure größer sein muß als die der Essigsäure. Sudborough und Gittins[2]) haben diese Größen zahlenmäßig festgestellt und gefunden, daß sich diese Werte beim Verestern von Methylalkohol wie 10:1 verhalten.

Der Gehalt an Ameisensäure, der bei den so gewonnenen Produkten bei der Destillation gefunden wurde, war sehr verschieden. Bestenfalls betrug er etwa 30 %. Bei den Präparaten, die weniger Säure enthielten, etwa bis zu 20 % herunter, war stets ein kleiner Teil von unverändertem Ausgangsmaterial vorhanden, dann aber auch ein Teil, der eine Aufspaltung beim Ausfällen erlitten hatte. Des öfteren war dieser so groß, daß die Werte unter 20 % sanken. Verhältnismäßig oft wurden Zahlen gefunden, die nahe bei 24 % lagen; es tauchte daher der Gedanke auf, daß unter diesen Reaktionsbedingungen eine Monoformylcellulose entstände, um so mehr, als hiervon in der Literatur des öfteren die Rede ist. Diese Verbindung erfordert, wenn man ihr die Formel $(C_6H_9O_4 \cdot OCHO)_n$ zuerteilt, 24,2 % Ameisensäure; berechnet man auf eine Hydrocellulose, etwa von der Formel $(C_6H_{10}O_5)_6 \cdot H_2O$,[3]) so verlangt die Theorie 23,8 % Säure. Daß es sich hier trotzdem nicht um wirkliche Monoformylcellulosen handelt, beweist der Umstand, daß alle diese Produkte beim Lösen in Ameisensäure einen beträchtlichen Rückstand hinterlassen. Hieraus folgt, daß keine einheitlichen Substanzen vorlagen; denn eine Monoformylcellulose müßte sich glatt in Ameisensäure lösen. Auch wäre es dann nicht zu erklären, warum man bei ganz gleicher Arbeitsweise bisweilen Produkte mit mehr als 24 % Säure.

[1]) J. Lond. Chem. Soc. **99**, 1450 (1910).
[2]) J. Lond. Chem. Soc. **93**, 210—217 (1908).
[3]) Ost, Z. angew. Chem. **19**, 994 (1906),

bis zu 30 %, erhielt. Der Verlauf der Reaktion ist vielmehr bei allen diesen Versuchen so zu denken, daß sich, nach komplizierten chemischen Vorgängen und unter Veränderung des Cellulosekomplexes, Formylcellulosen bilden, die nicht nach einfachen, molekularen Verhältnissen zusammengesetzt sind. Das Produkt enthält bei dieser Darstellungsweise etwa 30 % Säure, ist aber beim Ausfällen leicht Aufspaltungen unterworfen. Die Produkte mit 24 % stellen also ein Gemisch dieser 30 %igen Formylcellulose und eines in verschiedenen Maße aufgespaltenen Teiles dar, der weniger als 20 % Säure enthält und in Ameisensäure unlöslich ist.

Der Mechanismus der Reaktion ist nicht klar zu übersehen. Die Frage, ob das intermediär gebildete Ameisensäureanhydrid an der Reaktion teilnimmt, bleibt offen. Auf jeden Fall erfüllt es nicht den Zweck, eine Formylierung der Cellulose herbeizuführen, ohne deren Molekül weiter abzubauen, als es ungefähr einer Hydrocellulose entspräche. Da man aber Formylcellulosen, die sich auf Hydratcellulose aufbauen, auf viel billigere Art darstellen kann, ist diese Methode für die Technik unbrauchbar. Sicher ist jedenfalls, daß auch hierbei der Ameisensäure als solcher eine Mitwirkung bei der Formylierung zuzusprechen ist.

Da der Zweck, den das Natriumformiat als Mittel zur Bildung von Ameisensäureanhydrid haben sollte, ein nebensächlicher zu sein schien, das Salz aber durch Abbindung der aus dem Phosphoroxychlorid stammenden Mineralsäuren hemmend auf die Reaktion wirkte, wurde der Versuch gemacht, seine Menge zu verringern. Es stellte sich heraus, daß mit der Hälfte des Gewichtes derselbe Erfolg, noch dazu in viel kürzerer Zeit, erreicht wurde. Ich ging dann noch einen Schritt weiter und ließ das Natriumformiat ganz aus dem Spiel.

Der Mechanismus der Reaktion war von vorn herein klar. Das Phosphoroxychlorid mußte dazu dienen, sei es nun als solches oder in Form seiner Spaltungsprodukte, Salzsäure und Phosphorsäure, die Cellulose durch Abbau in einen Zustand überzuführen, in der dann die Ameisensäure ihre veresternde Wirkung geltend machen konnte. Gleichzeitig übte sie natürlich auch eine hydrolytische Spaltung auf das Cellulosemolekül aus. Man hatte also damit zu rechnen, bei dieser Methode

ebenfalls Formylcellulosen zu erhalten, die sich auf Hydratcellulosen aufbauten. Die Versuche zur Bereitung von Acetylcellulosen, die Beck und vor ihm Bauer mit Eisessig und Phosphoroxychlorid allein angestellt hatten, mußten ohne großen Erfolg bleiben, da ja Essigsäure, im Gegensatz zur Ameisensäure, auf Cellulose, auch wenn sie noch so weit abgebaut ist, kaum einwirkt.

Für die Versuche dieser zweiten Reihe nahm ich zunächst die gleichen Mengen wie bei der ersten Methode. Da jedoch die Masse in kurzer Zeit von selbst sehr dünnflüssig wurde und man nicht zu befürchten brauchte, daß Teile der Cellulose wegen Mangel an Flüssigkeit unangegriffen blieben, wurden die Mengen nach und nach verringert, bis bei Anwendung der knappen Hälfte Phosphoroxychlorid und der reichlichen Hälfte Ameisensäure die unterste Grenze erreicht war. Da bei dieser Reaktion der hydrolysierenden Wirkung des Phosphoroxychlorids kein Widerstand entgegengesetzt war, ging der Vorgang natürlich wesentlich schneller vor sich. Allerdings wurde selbst in dieser kürzeren Zeit die Cellulose weiter abgebaut, als mit Natriumformiat in der längeren; das Gemisch wurde stets sehr dunkel und dünnflüssig. Andrerseits war man aber sicher, daß kein unverändertes Ausgangsmaterial zugegen war. Um die Cellulose nicht unnötig weit abzubauen, wurde die Zeit nicht übermäßig lang gewählt, im Maximum 5, im Minimum $2^1/_2$ Stunden. Bei längerer Reaktionsdauer wurden keine höher formylierten Produkte erhalten. Mit Hydrocellulose ging der Vorgang etwas schneller als mit Cellulose. Die Anwendung einer mercerisierten Cellulose hatte keinerlei Vorteil, da die Veränderungen, die das Cellulosemolekül erleidet, viel zu eingreifende sind und jede Art einer modifizierten Cellulose in derselben Weise gründlich angegriffen wird. Die Temperatur wurde nicht zu hoch gewählt, sie schwankte zwischen 50 und 65°. Später wurde die Beobachtung gemacht, daß sich die Reaktion auch bei Zimmertemperatur vollzieht. Natürlich dauerte sie unter diesen Umständen wesentlich länger, da die Wirkung des Phosphoroxychlorids in der Kälte bei weitem nicht so stark ist. Eine Lösung stellte sich dann erst ganz allmählich ein, und diese war stets in hohem Grade viskös. Obgleich nun bei tiefer Temperatur der Abbau der

Cellulose langsamer vor sich geht, war diese Modifikation der Methode nicht von Vorteil: denn erstens traten, wie noch zu besprechen sein wird, beim Ausfällen leicht Aufspaltungen ein, und dann war der Endpunkt schwer festzustellen; war die Zeit der Reaktion zu kurz, so war immer eine Menge unangegriffenen Ausgangsmaterials in der Masse; war sie zu lang, so waren die Produkte infolge weit vorgeschrittener Hydrolyse unbrauchbar. Überhaupt war trotz der tiefen Temperatur der Abbau wiederum recht weitgehend; sonst wäre ja auch die Reaktion ohne Erfolg gewesen, da Ameisensäure nur auf Hydratcellulosen einwirkt. Erwähnt sei noch, daß diese Versuche aus praktischen Gründen mit etwas größeren Gewichtsmengen Ameisensäure und Phosphoroxychlorid und vorteilhafter mit Hydrocellulose angestellt wurden, da diese wegen ihrer Kurzfasrigkeit ein besseres Durchrühren der Reaktionsmasse gestattet.

Das Ausfällen geschah zunächst mit Wasser. Man mußte hierbei doppelte Vorsicht walten lassen, da durch die große Menge der freien, sehr starken Mineralsäuren und auch der Ameisensäure, denen keine Gelegenheit zu Salzbildung gegeben war, sich sehr viel Wasserstoffionen bildeten. Die Aufspaltung ging oft so schnell, daß sie trotz der Kenntnis der Gefahr nicht vollkommen zu vermeiden war. Sehr störend wirkte der Umstand, daß die Cellulose noch weiter abgebaut war, als bei der im vorhergehenden Abschnitt geschilderten Methode und dadurch die Niederschläge stets schleimiger waren. So kam es, daß sich beim Filtrieren die Poren des Filters leicht verstopften und die Operation unerwünscht lange dauerte. War die Reaktion in der Kälte vorgenommen worden, so trat eine Aufspaltung viel eher ein als bei den Versuchen in der Wärme. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich darin zu finden, daß bei der höheren Temperatur das Phosphoroxychlorid viel stärker gespalten wird; Chlorwasserstoff entweicht dann zum großen Teil als Gas. Es ist also beim Ausfällen bedeutend weniger von der sehr starken Mineralsäure vorhanden.

Die Niederschläge mußten, nachdem sie ausgewaschen worden waren, ebenfalls bei niedriger Temperatur getrocknet werden und sahen dann genau so aus wie die Präparate, die nach der ersten Methode bereitet waren; sie waren also ziem-

lich dunkel und hatten körnige Struktur; meist waren sie etwas weniger hart.

Da bei diesen Versuchen in der Reaktionsmasse keine Salze waren, wurde probiert, ein Fällungsmittel anzuwenden, bei dem eine Dissoziation der Säure in Jonen nur in geringem Maße stattfinden konnte. Ich verwandte als solches hochprozentigen Alkohol; als sicheres Mittel gegen das Auftreten einer Aufspaltung der Formylcellulose erwies sich das aber nicht. Sehr oft geschah es sogar, daß die Verseifung recht weit ging und Produkte mit nur etwa 3 % Säure erhalten wurden. Auffallender Weise trat eine Aufspaltung fast regelmäßig dann ein, wenn die Reaktion in der Kälte ausgeführt worden war. Die Erklärung für dieses merkwürdige Verhalten wurde erst nach langem Suchen gefunden. In der Reaktionsmasse, die Ameisensäure, Formylcellulose, unverbrauchtes Phosphoroxychlorid und dessen Spaltungsprodukte, Salzsäure und Phosphorsäure, enthält, bildet sich nämlich beim Zutritt von Alkohol das folgende Gleichgewicht:

Formylcellulose + Äthylalkohol $\rightleftarrows$ Cellulose + Äthylformiat.

Im vorliegenden Falle ist nun Äthylalkohol in einem beträchtlichen Überschuß vorhanden. Nach dem Gesetz der Massenwirkung wird dadurch die Reaktion in der Richtung $\rightarrow$ begünstigt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber äußerst gering, so daß in der verhältnismäßig kurzen Zeit, während der die Formylcellulose mit dem Alkohol in Berührung ist, eine erhebliche Aufspaltung nicht stattfindet. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird aber in einem hohen Grade beschleunigt, wenn Phosphoroxychlorid in der Masse ist. Dies hat die Fähigkeit, aus Alkohol und Säure die Bildung eines Esters zu bewirken. Es wird also um so mehr Äthylformiat gebildet, je mehr Phosphoroxychlorid, das gleichsam als Katalysator wirkt, vorhanden ist. Bei den Versuchen in der Kälte war hiervon nun am wenigsten durch Spaltung zerstört worden, so daß in diesem Falle die Gefahr einer Aufspaltung der Formylcellulose am größten war. Sie war nie ganz zu vermeiden, so daß Produkte mit 20 % Säure das günstigste Ergebnis darstellten, das ich beim Arbeiten in der Kälte überhaupt bekam. Bei den Versuchen in der Wärme war eine Verseifung fast stets dann die Folge, wenn die Reaktion nach

kurzer Zeit unterbrochen oder bei einer Temperatur von etwa 50° ausgeführt worden war. Wollte man also diesen Übelstand vermeiden, so mußte man bei höherer Temperatur arbeiten und nach erfolgter Lösung noch längere Zeit stehen lassen. Durch diese beiden Faktoren wurde dann das Phosphoroxychlorid stets so weit gespalten, daß der Rest kaum noch einen störenden Einfluß beim Ausfällen geltend machte. — Als ein weiterer Beweis des Vorhandenseins des oben besprochenen Gleichgewichts ist die Tatsache anzusehen, daß die Verseifung nie ganz vollständig war, wie es beim Ausfällen mit Wasser des öfteren geschah; das Gleichgewicht ist also nie vollständig nach der einen Seite verschoben.

Die Niederschläge sahen bei diesen Fällungen durchweg viel heller aus und waren nie körnig, sondern eher schleimig. Nach dem Trocknen, das an der Luft oder bei sehr tiefer Temperatur vorgenommen werden konnte, waren die Produkte stets rein weiß, äußerst weich, hatten blättrige Struktur und waren auffallend voluminös. Dabei war es ganz gleich, ob sie bei der Isolierung weitgehende Aufspaltungen erlitten hatten oder eine hochprozentige Formylcellulose darstellten.

Auch bei diesen Präparaten wurden wiederum bei der Säurebestimmung recht verschiedene Werte gefunden. Um den Unterschied bei den Fällungen mit Wasser auf der einen Seite und mit Alkohol auf der anderen festzustellen, wurde des öfteren die Reaktionsmasse in zwei Teile geteilt und hiermit die beiden Fällungsarten vorgenommen. Dabei wurden bei den Säurebestimmungen nie die gleichen Werte gefunden. Dies ist ein Zeichen dafür, daß in allen Fällen eine Aufspaltung eintritt und daß diese und nicht ein verschiedener Grad der Formylierung die Abweichungen in den Säurezahlen hervorruft. Im allgemeinen waren die gefundenen Werte wesentlich höher, als die, die man bei der ersten Methode erhielt. Vor allem wurden späterhin, als alle Schwierigkeiten erkannt waren und nach Möglichkeit vermieden wurden, stets gute Resultate erzielt. Der höchste Wert, der erhalten wurde, betrug bei den mit Wasser gefällten Präparaten 45%, bei den mit Alkohol gefällten 43%. Eine Diformylcellulose erfordert 42,2%, eine Diformylhydrocellulose 41,6% Ameisensäure. Daß die oben erwähnten Produkte gleichwohl nicht

mit diesen chemischen Verbindungen identisch sind, folgt daraus, daß sehr oft Formylcellulosen mit 30—40 % Säuregehalt erhalten wurden, die sich durch ihre restlose Löslichkeit in Ameisensäure und anderen Mitteln als einheitlich erwiesen.

Die Methode der Formylierung mit Phosphoroxychlorid und Ameisensäure liefert also hinsichtlich der Höhe des Säuregehalts recht gute Resultate, wie sie besser nach anderen Verfahren auch nicht erzielt werden. Sie hat den Vorteil, daß man die Cellulose als solche anwenden kann und nicht erst, wie bei den meisten zur Zeit gebräuchlichen Methoden, in Hydratcellulose überzuführen braucht. Ferner gestattet sie, im Gegensatz zu manchem anderen Verfahren, die Anwendung einer nicht völlig wasserfreien, etwa 95%igen Ameisensäure.

Zum Vergleich wurden dann die Methoden der wichtigsten Patente nachgearbeitet. Diese kann man in zwei große Gruppen einteilen; die eine bilden die Methoden, bei denen Cellulose, Ameisensäure und ein hydrolysierend wirkendes Mittel angewandt wird, die andere die, bei denen Hydratcellulose verschiedener Art mit Ameisensäure ohne sonstige Zusätze behandelt wird.

Von der ersten Gruppe wurde zunächst die Methode untersucht, bei der konzentrierte Schwefelsäure[1]) benutzt wird. Die Erfolge hiermit waren sehr mäßig. Ich wandte zumeist, wie bei allen bisherigen Versuchen, die 95 %ige Ameisensäure an; hiermit ist jedoch der Eingriff auf die Cellulose nie vollständig, es sei denn, daß man von einer Hydratcellulose ausgeht. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu den Angaben von Woodbridge,[2]) der mit 95%iger Ameisensäure gute Resultate erzielt haben will; allerdings sagt er nichts über die Ausbeute. Wendet man wasserfreie Ameisensäure an, so geht zwar alles in Lösung; diese ist aber recht dünnflüssig, so daß die daraus erhaltenen Formylcellulosen, wie schon Berl und Smith[3]) angeben, technisch wertlos sind. Auch traten beim Ausfällen, das ich mit Wasser vornahm, stets Aufspaltungen zu Tage. Das kann nicht Wunder nehmen, wenn man bedenkt, daß die Schwefelsäure bei der Verdünnung weitgehender Dissoziation unterliegt.

[1]) D. R. P. 189836.
[2]) J. Am. Chem. Soc. **31**, 1067—71 (1909).
[3]) Berl. Ber. **40**, 903—908 (1907).

Als zweites Kondensationsmittel wurde wasserfreies Zinkchlorid[1]) benutzt. Die wenigen gelungenen Versuche ergaben leidlich gute Resultate; allerdings waren die Werte an aufgenommener Ameisensäure nicht sonderlich hoch, etwa 20%. Die Ausbeuten waren nur dann gut, wenn ich wasserfreie Ameisensäure benutzte. Aufspaltungen beim Ausfällen mit Wasser waren nicht selten, obgleich hier die verseifende Wirkung nur von dem dissoziierten Anteil der Ameisensäure und dem sauer reagierenden Betrage des Zinkchlorids ausgehen konnte.

Als letzte Methode dieser Gruppe wurden Versuche mit Sulfurylchlorid[2]) als Kondensationsmittel, unter Zuhilfenahme von Zinkchlorid, gemacht. Nach der Vorschrift wurde bei Zimmertemperatur gearbeitet. Der Reaktionsverlauf berechtigte zu den schönsten Hoffnungen; der Lösungsvorgang war bei genügend langer Zeit vollständig, trotzdem blieb die Masse äußerst viskös und ziemlich hell. Beim Ausfällen jedoch, das sowohl mit Wasser wie mit Alkohol vorgenommen wurde, zuletzt unter Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln, trat stets eine weitgehende Aufspaltung ein, so daß im besten Falle bei der Säurebestimmung ein Wert von 12% gefunden wurde. Diese Verseifungen sind bei der Behandlung mit Wasser auf die Anwesenheit des Sulfurylchlorids zurückzuführen, das sich, soweit dies im Verlaufe der Reaktion noch nicht geschehen ist, in Salzsäure und Schwefelsäure spaltet. Da diese beiden Säuren bei genügender Verdünnung fast vollkommen in Jonen zerfallen sind, wirkt hier eine außerordentlich große Menge Wasserstoffionen ein, zumal bei der niedrigen Reaktionstemperatur von der Chlorwasserstoffsäure nur sehr wenig als Gas weggeht. Beim Ausfällen mit Alkohol werden die Spaltungen durch dieselben Umstände bewirkt, die bei den Versuchen mit Phosphoroxychlorid zu Tage traten. Die Rolle des Katalysators übernimmt in diesem Falle das Sulfurylchlorid; da dieses bei der angewandten, niedrigen Temperatur nur zum kleinen Teil zersetzt wird, kann es seine volle Wirkung entfalten.

Zu dieser Methode gehört auch ein Versuch, der in einer Abhandlung von H. Deming[3]) beschrieben ist. Er sättigt

[1]) D. R. P. 219163.
[2]) D. R. P. 237765.
[3]) J. Am. Chem. Soc. **33**, 1515—25 (1911).

konzentrierte Ameisensäure mit trockenem Salzsäuregas und trägt in das Gemisch Cellulose ein. Nach vierstündigem Stehen der Reaktionsmasse erhält er beim Ausfällen mit Wasser ein Formiat, nach 24stündigem Reaktionsverlauf jedoch eine Hydratcellulose. Er schreibt dieses Verhalten der verseifenden Wirkung der Ameisensäure zu. Dies kann jedoch nicht der Fall sein. Denn dann müßte die Hydratcellulose, die sich bei der Aufspaltung bildet, aus dem Gemisch ausfallen, da solche Verbindungen in Ameisensäure unlöslich sind. Von einer solchen Abscheidung wird aber in der Arbeit nichts erwähnt; auch ist sie nicht wahrscheinlich, so lange genügend Ameisensäure vorhanden ist; denn diese würde ja, selbst wenn eine Verseifung eintreten sollte, sofort ihre formylierende Wirkung geltend machen. Es handelt sich also in diesem Falle wohl um eine Aufspaltung der Formylcellulose, die erst beim Ausfällen eingetreten ist.

Alle diese Methoden werden augenblicklich in der Technik wohl kaum angewandt. Das dürfte seinen Grund darin haben, daß die Ameisensäure aus dem Reaktionsgemisch wegen der gleichzeitig vorhandenen Kondensationsmittel nur schwer wiederzugewinnen ist. Auch rufen diese von vorne herein einen so starken Abbau des Cellulosemoleküls herbei, daß schlechte Ausbeute und schwierige Verarbeitung die Folge ist. Endlich dürften auch die beim Ausfällen fast unvermeidlichen Abspaltungen von Ameisensäure ein Hauptgrund dafür sein, daß diese Methoden in der Technik aufgegeben worden sind.

Diese Übelstände werden bis zu einem gewissen Grade durch die Verfahren vermieden, bei denen eine Hydratcellulose lediglich der Einwirkung von Ameisensäure unterworfen wird. Diese kann man zudem in einer Konzentration von 95 % anwenden. Es leuchtet ein, daß bei diesen Methoden die Gefahren einer Aufspaltung beim Ausfällen bedeutend vermindert sind. Bei Anwendung von Wasser bemerkte ich sie nur zu Beginn meiner Untersuchungen ab und zu, als ich noch recht lange Zeit zum Auswaschen gebrauchte. Später vermied ich die Hydrolyse mit Sicherheit; es war dies nicht allzu schwierig, da die verseifenden Jonen nur von der im Verhältnis zu den Mineralsäuren schwachen Ameisensäure geliefert werden. Beim Ausfällen mit Alkohol wurde nie eine merkliche Aufspaltung

festgestellt; hier ist das schon öfters angeführte Gleichgewicht nur wenig nach rechts verschoben, da kein Katalysator vorhanden ist.

Als Hydratcellulose wurde zunächst eine in Schwefelsäure gelöste und durch Verdünnen mit Wasser regenerierte Cellulose[1]) im trockenen Zustande angewandt. Sie wird aber von Ameisensäure nur sehr langsam angegriffen, und die Produkte waren infolge weitgehenden Abbaues des Cellulosemoleküls minderwertig. Man durfte also die Reaktion nicht zu Ende führen, sondern mußte schon vorher das Gelöste durch Filtration vom unveränderten Ausgangsmaterial trennen. Dies war mit den Hilfsmitteln eines Laboratoriums in der nötigen kurzen Zeit nicht immer zu erreichen. Der filtrierte Anteil enthielt bis zu 30 % Ameisensäure gebunden.

Nach einem anderen Patent[2]) wird als Hydratcellulose Pauly-Kunstseide genommen, d. i. das Produkt, das aus Lösungen von Cellulose in Kupferoxydammoniak gewonnen wird. Auch hier traten Schwierigkeiten zu Tage: die Fäden dieser Seide widersetzten sich der Einwirkung der Ameisensäure in viel höherem Grade, da eine mechanische Berührung aller Teile nicht herbeizuführen war. Es wurde daher meist nur der geringe Teil verarbeitet, der in Lösung ging und sich von der Hauptmenge abfiltrieren ließ. Die Resultate waren in Bezug auf den Säuregehalt recht gute; die Zahlen schwankten zwischen 25 und 35 %.

Endlich wurde mit einer Hydratcellulose gearbeitet, die durch Auflösen von Cellulose in Kupferoxydammoniak und Ausfällen durch Säure erhalten wurde.[3]) Chemisch war dies also dieselbe Substanz, wie die oben erwähnte Pauly-Kunstseide. Nur war wegen ihrer Beschaffenheit ein Eingriff eher möglich. Jedoch stellte sich auch in diesem Falle der Übelstand heraus, daß die Reaktion erst in mehr als einem Tage vollständig war. Dann waren aber die Produkte unbrauchbar geworden. Unterbrach man die Reaktion vorzeitig, so mußte die Masse vom unveränderten Ausgangsmaterial getrennt werden. Es zeigte sich jedoch auch hier, daß eine Filtration

[1]) D. R. P. 219162.
[2]) D. R. P. 233589.
[3]) D. R. P. 233589, Zusatz.

unmöglich war. Fällte man die Reaktionsmasse aus, ohne vorher zu filtrieren, so erhielt man ein Gemisch von Formylcellulose und von unangegriffener Hydratcellulose. Je nach der Größe des letzten Teiles schwankten die Werte bei der Säurebestimmung. Manchmal betrugen sie nur 6 %, dann stiegen sie wieder bis auf ca. 24 %. Anfangs tauchte bei den letzten Präparaten die Vermutung auf, daß es sich um eine Monoformylcellulose handele. Durch ihren beträchtlichen Rückstand bei der Lösung in Ameisensäure stellte sich aber heraus, daß keine einheitlichen Produkte vorlagen, sondern daß diese aus einer ziemlich hoch formylierten Cellulose und aus unverändertem Ausgangsmaterial bestanden.

Einige Produkte, die nach Methoden dieser zweiten Gruppe hergestellt waren, erhielt ich aus der Technik und konnte sie mit den von mir bereiteten vergleichen. Ein Präparat stellte mir in dankenswerter Weise die Firma Bayer & Co. in Elberfeld zur Verfügung. Es war aus Kunstseideabfällen hergestellt, die mit Ameisensäure behandelt und mit Wasser ausgefällt waren. Das Produkt war heller und weicher als die meisten von mir verfertigten; sein Säuregehalt betrug 40 %. Es war mir nicht gelungen, bei der gleichen Versuchsart so hohe Werte zu erreichen. Ich wurde aber durch zwei andere technische Präparate überzeugt, daß auch in der Praxis nicht immer gleich gute Resultate erzielt werden. Es handelte sich um zwei fertige Films, von denen mir der eine durch liebenswürdige Vermittlung des Herrn Dr. Bonwitt zur Verfügung gestellt wurde. Er war ebenfalls aus Kunstseideabfällen verfertigt. Der Ursprung des anderen Films war nicht bekannt; er war aber in allen seinen Eigenschaften dem ersteren gleich, so daß ich annehme, daß er nach derselben Methode dargestellt worden war. Diese Films ergaben bei der Säurebestimmung einen äußerst niedrigen Wert, nur etwa 4 %. Ein ähnlicher Film wird in der schon zitierten Arbeit von Croß und Bevan[1]) beschrieben. Sie fanden hierfür bei der Elementaranalyse Werte, die auf Cellulose stimmen; wenn man bedenkt, daß Monoformylcellulose (von 24,2 % Ameisensäure) 44,2 % C und 5,26 % H, Cellulose aber 44,4 % C und 6,17 % H hat, so folgt daraus, daß eine Formylcellulose mit

[1]) loc. cit. S. 1453.

nur 4% Ameisensäure bei der Elementaranalyse von reiner Cellulose nicht zu unterscheiden ist. Die beiden von mir untersuchten Films und der von Croß und Bevan beschriebene werden also chemisch dieselben Produkte darstellen. Der letztere ist nach den Angaben der Autoren aus einer pulverförmigen Formylcellulose erhalten worden, deren Säuregehalt zwischen dem für Mono- und Diformiat berechneten liegt. Eine Lösung hiervon wurde auf einem Glas ausgebreitet und die lösende Säure (wahrscheinlich handelt es sich um Ameisensäure) verdunstet. Demnach muß also bei dieser Operation eine Aufspaltung eingetreten sein. Möglicherweise ist diese auf die Wirkung der Ameisensäure selbst zurückzuführen. Diese hat in der Lösung eine doppelte Funktion: einerseits hydrolysiert sie die Formylcellulose wie jede Säure, andrerseits wirkt sie aber auf das Spaltungsprodukt wieder formylierend. Wenn sich aber ihre Menge durch Verdunsten vermindert, reicht sie nicht mehr zu, um die rückgebildete Cellulose von neuem zu formylieren. Das Gleichgewicht verschiebt sich in der Weise, daß immer weniger Formylcellulose in dem Gemisch ist. Zweifellos sind auch die von mir untersuchten Films aus hochprozentigen Formylcellulosen dargestellt, haben aber den Hauptteil ihrer Säure bei der Verarbeitung zu Films durch irgend eine Operation, sei es der beschriebenen Art, sei es durch ein anderes Mittel, abgespalten.

Bei dem Versuch, solche Präparate, die aus einer hochprozentigen Formylcellulose und mehr oder minder weit aufgespaltenen Anteilen bestanden, durch Behandeln mit Ameisensäure in diese beiden Bestandteile zu zerlegen, wurde des öfteren die Beobachtung gemacht, daß nach längerer Zeit eine vollständige Lösung eintrat. Die Ameisensäure hatte also auf die formylfreien Anteile, die ja nichts anderes als Hydratcellulose darstellen, ihre formylierende Wirkung ausgeübt. Die Folge war also, daß man bei Ausfällung der Lösung eine Formylcellulose erhielt, deren Säuregehalt stets höher war als der des Ausgangsmaterials. Solche Versuche wurden mit den verschiedensten Präparaten angestellt. Diese zweite Formylierung dauerte bei den Produkten, die mit Wasser gefällt waren, stets sehr lange; solche Hydratcellulosen widersetzen sich eben der Einwirkung der Ameisensäure. Eine Erhöhung

des Formylgehaltes war aber fast stets zu konstatieren, selbst bei Präparaten, die schon von vorne herein nahezu 30 % Säure aufwiesen. Es ist dies ein Zeichen dafür, daß in all diesen Produkten zurückgebildete Hydratcellulose war. Auffallend schnell ging diese Formylierung bei den Präparaten vor sich, die mit Alkohol gefällt waren. So war das Verfahren vor allem bei den Substanzen dieser Art recht dankbar, die bei der Ausfällung mit Alkohol in Verseifungsprodukte mit nur etwa 3—6 % Säure übergegangen waren. Durch relativ kurze Behandlung mit Ameisensäure erhielt man hieraus Formylcellulose mit normalem Säuregehalt. Aber auch bei den höher formylierten Produkten dieser Reihe trat bei erneuter Behandlung mit Ameisensäure eine Steigerung des Säuregehaltes zu Tage. Eine Ausnahme davon machten die Präparate, die von vornherein schon hohe Werte ergeben hatten. So zeigte sich bei einem Produkt mit 40 % Säure sogar eine, wenn auch kleine, Aufspaltung, ein Beweis dafür, daß die Ameisensäure auch spaltend wirken kann. Diese hochprozentigen Produkte enthalten also keine zurückgebildete Hydratcellulose. Durch den letzten Versuch wird die Vermutung nahe gelegt, daß durch Behandlung von Hydratcellulosen mit Ameisensäure Formylcellulosen, die den Säuregehalt von 40 % wesentlich übersteigen, nicht erhalten werden können.

Für die Zukunft erscheinen als wichtigste Forschungen über die Darstellungsweisen der Formylcellulosen die folgenden: Einerseits müssen Versuche angestellt werden, wie man die Wirkung der Ameisensäure, das Cellulosemolekül weitgehend abzubauen, beseitigen kann, damit man Verbindungen erhält, die sich von einer Hydrocellulose ableiten. Es sind dies, wie bekannt, bei den Acetylcellulosen die technisch wertvollsten Produkte, da nur sie elastische Films liefern. In zweiter Linie muß versucht werden, den Gehalt an Ameisensäure zu erhöhen, damit man Verbindungen erhält, die einer Triacetylcellulose entsprechen. Bekanntlich ist auch dieser Faktor bei den Acetylcellulosen unerläßlich für ein technisch wertvolles Produkt.

III. Die Löslichkeitsverhältnisse der Formylcellulosen.

Da für die Acetylcellulosen heutzutage viele Lösungsmittel bekannt sind, konnte man mit Recht auch darauf hoffen, daß

die Formylcellulosen ein ähnliches Verhalten zeigen würden. Natürlich wurden gerade die Mittel am ehesten versucht, die für die Acetylcellulosen brauchbar waren. Man machte jedoch bald die Beobachtung, daß alle diese Formylcellulosen nicht lösen, und bei weiterer Forschung wurde gefunden, daß auch die meisten anderen üblichen Mittel nicht den gewünschten Erfolg haben. Dieser Unterschied gegenüber den Acetylcellulosen läßt wiederum erkennen, daß die Formylcellulosen wesentlich andere Gebilde sein müssen und die Reaktion der Ameisensäure auf Cellulose beträchtlich von der der Essigsäure abweicht. Zum Teil findet dieses mangelnde Löslichkeitsvermögen seine Erklärung darin, daß die Formylcellulosen bei weitem nicht einen gleich hohen Säuregehalt wie die in der Praxis gewöhnlich benutzten Acetylcellulosen aufweisen, also ihre Verwandschaft zur Cellulose noch viel größer ist. Deren Unzugänglichkeit für Lösungsmittel ist ja bekannt. In Übereinstimmung mit diesen Ausführungen steht die Tatsache, daß die Formylcellulosen mit niedrigem Säuregehalt noch geringere Löslichkeit zeigten als die mit hohem.

Das hauptsächlichste Lösungsmittel ist die Ameisensäure, die zu diesem Zweck eine Konzentration von mindestens 90 % aufweisen muß. Hierin lösten sich alle Formylcellulosen, die einen Säuregehalt über 25 % hatten und keine aufgespaltenen oder unveränderten Celluloseanteile enthielten, glatt zu einer schleimigen, klaren Flüssigkeit. Die Lösung trat schon in der Kälte ein, wurde aber durch Erwärmen erheblich beschleunigt. Ein Unterschied zwischen den einzelnen Produkten war nur hinsichtlich der Schnelligkeit des Lösungsvorgangs festzustellen. Dieser nahm natürlich stets, wie bei allen kolloiden Lösungen, einige Zeit in Anspruch. Bei den mit Alkohol gefällten Präparaten war die Zeit wesentlich kürzer als bei den mit Wasser gefällten. Ferner war der Lösungsvorgang um so eher beendet, je höher der Säuregehalt des Präparats war. So ließ er sich bei etwa 40 % igen, mit Alkohol gefällten Formylcellulosen in 5 Minuten bewerkstelligen, bei etwa 25 % igen, mit Wasser gefällten dagegen nicht unter mehreren Stunden. Eine Trennung in verschieden hoch formylierte Anteile war nicht möglich, da die Ameisensäure nicht nur ihre lösende, sondern stets auch ihre formylierende Wirkung entfaltete.

Als Lösungsmittel ist ferner des öfteren eine konzentrierte, wässrige Lösung von Zinkchlorid angegeben. Jedoch konnte auch dieses Mittel nicht für die Trennung von Formylcellulosen benutzt werden, da sich darin ebenso gut jede Art von Cellulose auflöst. Selbstverständlich war daher auch die Lösung bei allen Präparaten eine vollständige.

Die übrigen Mittel, die ich anwandte, lösten nur die hochprozentigen Formylcellulosen vollständig, von anderen oft nur einen recht geringen Teil. Bei allen traten aber Unregelmäßigkeiten zu Tage, und Produkte mit gleichen Säurezahlen verhielten sich gegen ein und dasselbe Lösungsmittel ganz verschieden.

Als wichtigstes Reagens dieser Art kommt das Phenol in Betracht, das in dieser Eigenschaft in der Literatur nirgends erwähnt ist.[1]) Es löste die Produkte, die über 30 % Säuregehalt hatten, im allgemeinen fast vollständig; der kleine Rückstand verschwand bei den Präparaten mit über 40 % gänzlich. Die Produkte mit weniger als 30 % Säure wurden nur zu einem Teil gelöst. Es wurde daher versucht, durch Phenol eine Trennung der Gemische herbeizuführen. Ich untersuchte mehrere Präparate, die einen Säuregehalt von etwa 24 % aufwiesen. Der gelöste Anteil war verschieden groß und schwankte zwischen 15 und 50 %. Sein Säuregehalt war in allen Fällen höher geworden und bewegte sich in engen Grenzen, zwischen 33 und 35 %. Der Säuregehalt des Rückstandes war dementsprechend in jedem Falle gesunken und betrug gegen 17 %. Dies Ergebnis steht im Gegensatz zu einer Angabe, die Worden[2]) in einer Abhandlnng macht. Er behauptet, daß bei seinen Lösungsversuchen überall das Gelöste denselben Säuregehalt habe wie das Ungelöste. Allerdings arbeitete er mit Mitteln, die sämtlich nur einen geringen Teil, nicht über 5 %, lösten. Meine Versuche mit Phenol lehren, daß die von mir recht häufig gewonnenen Präparate mit etwa 24 % Ameisensäure nicht einheitlich waren. Auffallend ist dabei, daß die in Lösung gegangenen Anteile der verschiedenen Präparate

[1]) Während der Abfassung meiner Arbeit erschien ein Patent (D. R. P. 265852) der Internationalen Celluloseester-Gesellschaft m. b. H., das die Löslichkeit der Celluloseformiate in Phenolen zum Gegenstand hat.

[2]) loc. cit. S. 1068.

stets einen ähnlichen Säuregehalt aufwiesen; gerade diese Werte sind es, die auch sonst des öfteren bei anderen Formylcellulosen auftraten. Die Bildung eines Produktes mit etwa 35 % Säuregehalt scheint also bevorzugt zu sein.

Als weiteres Lösungsmittel kommt Pyridin in Betracht; es findet sich das fast in allen Arbeiten genannt, die über Formylcellulose handeln. Es löst im Großen und Ganzen etwas besser als Phenol: der Prozentsatz des Gelösten ist bei den Präparaten mit 20 bis 30 % Ameisensäure meist größer und wird bei höherem Säuregehalt vollständig.

Ein Lösungsmittel, das nur einmal in der Literatur in dieser Eigenschaft erwähnt ist, ist das Acetin. Worden[1]) hat sein Verhalten gegenüber einer Formylcellulose, die 27,1 % Säure enthielt, geprüft, aber gefunden, daß sich davon nur 3,7 % lösten. Auch ich machte die Beobachtung, daß bei den Präparaten unter 30 % Säuregehalt sich kein beträchtlicher Teil löste. Bei höher formylierten Produkten aber wurde die Löslichkeit zunehmend besser, war allerdings bei den einzelnen Präparaten ganz unregelmäßig. Das Acetin löste nur einige Formylcellulosen mit sehr hoher Säurezahl vollständig, und auch die nur in der Wärme; in der Kälte koagulierte die Lösung zu einer homogenen, gelatinösen Masse. Bei Präparaten, von denen nur ein Teil gelöst wurde, war zwar eine Trennung des Gelösten, dessen Betrag zwischen 10 und 40 % schwankte, von dem Ungelösten möglich; jedoch wurden beide Teile durch das sauer reagierende Acetin etwas aufgespalten.

Auf Grund eines Patentes,[2]) das sich auf der Löslichkeit der Formylcellulose während ihrer Bildung in Milchsäure aufbaut, wurde auch dieses Mittel untersucht. Es zeigte sich jedoch, daß von Formylcellulosen nach ihrer Fertigstellung im allgemeinen höchstens 10 % gelöst werden; nur bei Präparaten mit über 40 % Säuregehalt leistet die Milchsäure bessere Dienste.

Für technische Zwecke wertlos, aber in mancher Hinsicht recht interessant ist die Löslichkeit in 50 %iger Essigsäure. Es lösten sich hierin schon Produkte mit 28 % Säuregehalt, vereinzelt sogar noch niedriger formylierte, vollständig auf.

[1]) loc. cit. S. 1068.
[2]) D. R. P. 239701.

Diese Essigsäure konnte dazu dienen, den Prozentgehalt des Präparates von vornherein abzuschätzen und seine Einheitlichkeit darzutun.

Andere Lösungsmittel wurden nicht gefunden. Croß und Bevan[1]) sprechen von einer Löslichkeit in Nitrobenzol und in einer 20 %igen Lösung von Kaliumrhodanat; ferner ist in einer Patentschrift von J. P. Bemberg[2]) von der Löslichkeit in Salz- und Schwefelsäure die Rede. Von all diesen Mitteln konnte ich bei keinem Präparat eine irgend wie beträchtliche Löslichkeit feststellen. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man zwar nach geraumer Zeit eine Lösung; diese ist aber auf eine Spaltung der Formylcellulose durch dieses Reagens zurückzuführen, so daß tatsächlich das Verseifungsprodukt, eine Hydratcellulose, gelöst wird. Dasselbe Verhalten zeigt überdies die Formylcellulose auch gegenüber Kupferoxydammoniaklösung.

Man sieht jedenfalls, daß bis jetzt recht wenige Lösungsmittel bekannt sind, die technisch verwertbar sind. Es muß die Aufgabe weiterer Forschung sein, solche Mittel zu finden, deren Formylcelluloselösungen zu den gewünschten Gebilden, wie Kunstseide und Films, verarbeitet werden können.

IV. Spaltungserscheinungen bei den Formylcellulosen.

Bei allen Untersuchungen, die ich im Vorhergehenden beschrieben habe, hatte sich gezeigt, daß die Formylcellulose, in hohem Maße unbeständig ist. Zumeist wurde diese Beobachtung schon bei ihrer Darstellung gemacht, und zwar beim Ausfällen der Reaktionsmasse mit Wasser oder Alkohol. Die Gründe für diesen Vorgang sind bereits erörtert worden. Es mußte nur noch der eindeutige Nachweis geführt werden, daß die so oft erhaltenen Produkte, bei denen keine oder nur wenig Säure nachzuweisen war, tatsächlich durch Aufspaltung von Formylcellulose entstanden waren, und nicht etwa unverändertes Ausgangsmaterial darstellten. Zu diesem Zwecke wurden fertige Produkte mit bekanntem Säuregehalt einer

[1]) loc. cit. S. 1451.
[2]) D. R. P. 189836.

erneuten Behandlung mit Ameisensäure unterworfen; beim Ausfällen der Lösung mit Wasser wurden dann absichtlich die Umstände so gewählt, daß nach der oben aufgestellten Theorie eine Verseifung stattfinden mußte. Diese trat denn auch regelmäßig ein.

Die Unbeständigkeit zeigte sich also nicht etwa nur bei der Darstellung der Formylcellulosen, sondern auch bei fertigen, wohl gelungenen Präparaten. Somit lag bei der Behandlung mit Lösungsmitteln aller Art stets die Gefahr nahe, daß diese eine Spaltung herbeiführten. Sauer reagierende Agentien, wie die 50 % Essigsäure, Milchsäure und Acetin hatten diese unerwünschte Wirkung regelmäßig; mit 50 %iger Essigsäure war die Verseifung nach einigen Tagen vollständig, so daß die rückgebildete Cellulose ausfiel.

Die merkwürdigste und zugleich bedenklichste Erscheinung lag darin, daß die Formylcellulosen schon bei ihrer Aufbewahrung an der Luft Säure abspalteten. Die gleiche Beobachtung haben, wie ich späterhin fand, Croß und Bevan[1]) an einem ihrer Präparate gemacht, das innerhalb 4 Monaten 10 % seines Gewichtes an Säure verloren hatte. Diese Abspaltung war an dem Geruch der Präparate zu erkennen. Regelmäßig nach etwa 14-tägiger Aufbewahrung trat ein deutlich wahrnehmbarer, stechender Geruch auf, der von Tag zu Tag intensiver wurde. Die Säurebestimmung bei einem solchen Präparate zeigte durch ihren nur wenig veränderten Betrag, daß der abgespaltene Teil sich nicht verflüchtigt, sondern an dem Produkt haften bleibt: wahrscheinlich ist er an das Wasser gebunden, das die Formylcellulose zufolge ihrer Hygroskopizität enthält. Er verflüchtigte sich jedoch, zugleich mit dem Wasser, beim Erwärmen auf mäßig erhöhte Temperatur. Trocknete man daher solche Präparate, so zeigten sie einen wesentlich verminderten Säuregehalt.

Alle diese Erscheinungen veranlaßten mich, die Formylcellulose in ihrem Verhalten gegen die bei ihrer Darstellung benutzten Fällungsmittel, Wasser und Alkohol, zu prüfen. Dabei zeigte sich von neuem ihre außerordentliche Unbeständigkeit; denn schon diese indifferenten Agentien genügten, um Aufspaltungen herbeizuführen. Vor allem wirkte das Wasser

[1]) loc. cit. S. 1451.

recht deutlich in dieser Hinsicht ein. Von diesen Versuchen, deren eine große Zahl angestellt wurde, soll daher zuerst die Rede sein.

Die Produkte wurden verschieden lange Zeit mit Wasser in Berührung gebracht und dann durch Titration der von dem Präparat durch Filtration getrennten sauren Flüssigkeit die Größe ihrer Abspaltung bestimmt. Hierbei ergab sich die merkwürdige Tatsache, daß das Wasser stets einen kleinen Teil der Formylcellulose kolloidal löste, der natürlich mit durchs Filter ging und nun beim Titrieren durch die Lauge verseift wurde. Die Versuche zeigten schon bei einer äußerst kurzen Einwirkung einen auffallend großen Wert der Aufspaltung. Dies erklärt sich daraus, daß der beim Aufbewahren an der Luft abgespaltene Anteil ohne weiteres vom Wasser aufgenommen wird. Eine äußerst kurze Behandlung damit konnte geradezu dazu dienen, seinen Betrag zu bestimmen. Er war bei den einzelnen Präparaten verschieden groß, aber immer um so größer, je länger das Präparat aufbewahrt worden war. Es handelte sich dabei um ganz beträchtliche Werte; bei Präparaten, die über 2 Monate alt waren, lagen sie nie unter 20 % der vorhandenen Ameisensäure; im Maximalfall wurde bei einem 10 Monate alten Produkt gefunden, daß die Hälfte der Säure durch das Lagern abgespalten worden war. Aber auch schon bei einem Präparat, das nur 3 Tage gestanden hatte, war eine, wenn auch wesentlich geringere Aufspaltung zu konstatieren.

Der Abspülung der freien Ameisensäure folgt dann die eigentliche Hydrolyse durch das Wasser, in dem die Formylcellulose suspendiert ist; sie verläuft, wie vorauszusehen, sehr verschieden schnell, je nachdem die Einwirkung bei Zimmertemperatur oder bei der des Wasserbades vor sich geht. Bei einem Präparat, das gegen 40 % Säure enthielt, wurde systematisch der Zeitfaktor bestimmt. Es stellte sich heraus, daß durch eine 24-stündige Behandlung mit Wasser in der Wärme die Aufspaltung fast vollständig war, während sie in der Kälte nach 30 Tagen nur etwa zwei Dritteile betrug. Bei beiden Versuchsreihen wurde festgestellt, daß die Verseifung anfangs rasch vor sich geht, dann aber sich allmählich verlangsamt. Eine graphische Darstellung der gefundenen Re-

sultate, die auf eine allzu große Genauigkeit schon deshalb keinen Anspruch erheben können, weil es sich um eine Verseifung in einem heterogenen System handelt, ist im experimentellen Teil gegeben.

Die Versuche zeigten ferner, daß die Autokatalyse eine große Rolle spielt. Besonders wirkte der gleich anfangs vorhandene Teil der oberflächlich anhaftenden Säure erheblich beschleunigend ein. Entfernte man diesen Teil zuerst, so wurde in gleicher Zeit weniger Säure abgespalten, als wenn er in der Reaktionsmasse blieb. Auch sonst wurde stets, wenn die nach einem gewissen Zeitraum durch das Wasser aufgenommene Säure entfernt wurde, eine starke Verlangsamung der Verseifung festgestellt.

Weitere Versuche mit anderen Präparaten bestätigten die hier geschilderten Vorgänge. Vor allem war es stets möglich, die vorhandene Ameisensäure restlos durch Wasser abzuspalten, ganz gleich, ob der Säuregehalt nur einige 3—4 % oder 30—40 % betrug. Es zeigte sich ferner, daß ein Unterschied zwischen den mit Wasser und den mit Alkohol gefällten Präparaten besteht. Diese waren einer Aufspaltung viel leichter und schneller zugänglich; auch der beim Aufbewahren abgespaltene Teil war bei ihnen stets größer. Ferner änderten sie ihre Struktur und nahmen die der mit Wasser gefällten Produkte an, wie sich beim Trocknen herausstellte. Sie zeigten sich also als die weniger beständige Form. Im übrigen sei auf die einzelnen Versuche hingewiesen, die im experimentellen Teil beschrieben sind.

Die spaltende Wirkung des Wassers ist auf seine elektrolytische Dissoziation zurückzuführen, die trotz ihres geringen Betrages groß genug ist, um ein solch unbeständiges Gebilde, wie die Formylcellulose, zu verseifen. Im Verlaufe der Reaktion treten dann die Wasserstoffionen der bereits abgespaltenen Ameisensäure hinzu und erhöhen die verseifende Wirkung.

Anders liegt der Fall beim Alkohol. Er kann einen solchen Einfluß nur in äußerst geringem Maße ausüben, da bei ihm kaum eine Dissoziation vorhanden ist. Wenn er eine Aufspaltung hervorbringen kann, so muß der Grund viel eher in dem schon besprochenen Gleichgewicht liegen:

Formylcellulose + Alkohol ⇌ Cellulose + Äthylformiat.

Wie schon erwähnt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit in der Richtung → äußerst gering, wenn kein Katalysator vorhanden ist. Eine Änderung in diesem Sinne kann also nur geringfügig sein. Tatsächlich ergaben die Versuche, daß eine Aufspaltung beim Behandeln mit Alkohol kaum auftritt. Zwar wurde die beim Aufbewahren abgespaltene Säure gleichfalls sofort vom Alkohol aufgenommen; dann aber trat stets eine sehr langsame Verseifung ein, die nur bei der Einwirkung in der Wärme etwas deutlicher hervortrat. Somit konnte die Säuremenge, die beim Behandeln mit Alkohol in der Kälte gefunden wurde, als ein Maß für die beim Aufbewahren abgespaltene Säure gelten, da hier nicht, wie bei einer selbst äußerst kurzen Behandlung mit Wasser, Verseifungen auftraten.

Die Formylcellulose ist durch ihre Unbeständigkeit gegen Wasser scharf von der Acetylcellulose geschieden. Diese Unbeständigkeit ist also nicht etwa als eine typische Eigenschaft der Celluloseester anzusehen, sondern auf die besondere Eigentümlichkeit der Ameisensäure zurückzuführen. Die leichte Hydrolysierbarkeit der Ameisensäureester ist zwar im allgemeinen bekannt.[1]) Da ich jedoch eine ziffernmäßige Darstellung dieser Eigenschaft in der Literatur nirgends finden konnte, habe ich einige orientierende Versuche in dieser Richtung gemacht. Ich untersuchte das Äthyl- und das Isoamylformiat. Diese Versuche, die nicht zum eigentlichen Thema der Arbeit gehören, konnten nicht mit absoluter Genauigkeit ausgeführt werden. Trotzdem sind sie interessant genug, daß eine Besprechung an dieser Stelle gerechtfertigt ist.

Bei der Verseifung des Äthylformiats arbeitet man im homogenen System, da sich dieser Ester in Wasser löst. Schon aus dem Grunde war auf eine größere Reaktionsgeschwindigkeit als bei der Formylcellulose zu rechnen. Es zeigte sich, daß die Verseifung durch kaltes Wasser bereits nach 5 Tagen, durch warmes Wasser schon nach 2 Stunden vollständig war.

[1]) In den Lehrbüchern ist hierüber nichts zu finden. Auch sonst konnte ich in der Literatur eine zusammenfassende Arbeit über dieses Thema nicht entdecken. Es wird nur des öfteren auf die große Verseifungsgeschwindigkeit der Ameisensäureester, insbesondere des Methylformiats, hingewiesen. Vgl. z. B. Nernst, Berl. Ber. 42, 3178 (1909) und Handa, Berl. Ber. 42, 3179ff. (1909).

Der Fortschritt der Verseifung mit der Zeit ist in beiden Fällen weit gleichmäßiger als bei der Formylcellulose; jedoch ist auch hier gegen Ende eine Abnahme zu konstatieren.

Bei der Verseifung des Amylformiats durch Wasser handelt es sich um ein heterogenes System, da sich dieser Ester in Wasser nicht merklich löst. Die Verhältnisse liegen hier also ähnlich wie bei der Formylcellulose. Bei solchen Systemen richtet sich die Reaktionsgeschwindigkeit nach der Oberfläche, die der Ester der einwirkenden Flüssigkeit bietet; der Vorgang wird also stets langsamer sein als in einem homogenen System. In diesem Falle wurde eine größere Übereinstimmung mit den Verseifungsvorgängen bei der Formylcellulose beobachtet. Durch warmes Wasser war allerdings die Aufspaltung schon nach 3 Stunden fast vollständig. Die leichtere Beweglichkeit der flüssigen Teilchen durch den erhöhten Dampfdruck mag diese größere Reaktionsgeschwindigkeit zum Teil erklären. Die Verseifung durch kaltes Wasser hingegen war nach 5 Tagen erst bis auf etwa 25 % der vorhandenen Säure gestiegen, ein Wert, der von dem bei der Formylcellulose gefundenen nicht allzu weit abweicht. Die mit dem Äthyl- und Amylformiat angestellten Versuche sind im experimentellen Teil beschrieben und dort auch für jede Versuchsreihe in Kurven aufgezeichnet.

Die im Vorhergehenden besprochenen Verhältnisse zeigen deutlich die außerordentliche Unbeständigkeit der Formylcellulosen. Für ihre technische Verwendbarkeit ist dies sehr hinderlich; für die meisten Zwecke wird man daher hochformylierte Produkte überhaupt nicht anwenden können, wenn es nicht gelingt, auf irgend einem Wege beständigere Verbindungen zu erhalten.

C. Experimenteller Teil.

I. Über die Bestimmung des Ameisensäuregehaltes der Formylcellulosen.

Die Bestimmung des Ameisensäuregehaltes der Formylcellulosen wurde nach der von Ost[1]) vorgeschlagenen Methode zur Analysierung von Acetylcellulose vorgenommen, wobei die von W. Beck[2]) getroffenen Abänderungen Berücksichtigung fanden. Zur Analyse wurden 0,7—0,9 g fein gepulverte Substanz angewandt. Diese wurden zunächst im Wägegläschen mit eingeschliffenem Glasstopfen im Lufttrockenschrank bei 60° getrocknet; bei höheren Temperaturen fand leicht eine Abspaltung von Ameisensäure statt. Da sich jedoch bei 60° ein konstantes Gewicht erst nach mehrtägigem Erhitzen einstellte, wurde oft eine Erwärmung im Vakuumheizexsikkator bei 40—50° vorgezogen; hierdurch ließ sich der Vorgang in einem Tag erledigen. Dann wurde die Substanz mit ca. 6 ccm kalter Schwefelsäure übergossen, die mit der Hälfte ihres Volumens Wasser (2:1) verdünnt war. Das Gemisch wurde mit einem Glasstäbchen durchgerührt und unter öfterem Schütteln 2 Tage stehen gelassen. Dann wurde die Flüssigkeit (trotz der stärkeren Säure war manchmal keine vollständige Lösung eingetreten) in einen Destillierkolben von 600 ccm Inhalt gespült und auf ungefähr 110 ccm verdünnt. Hierauf wurde die flüchtige Säure im Wasserdampfstrom übergetrieben, der in einem 2 l-Kolben entwickelt wurde. Die zu destillierende Flüssigkeitsmenge wurde durch einen untergestellten Brenner möglichst konstant gehalten; vor das Glasrohr, das in den Kühler führte, war ein dichtes Platinnetz zum Zurückhalten überspritzender Schwefelsäure gespannt. Die Stärke des Dampf-

[1]) Z. angew. Chem. **19**, 995 (1906).
[2]) Inaug.-Diss. Leipzig 1912, S. 33ff.

stroms wurde so reguliert, daß in 3—4 Stunden 1600 ccm übergingen; diese Menge genügte auch bei den Formylcellulosen, um die gesamte Ameisensäure (bis zu 0,4 g) überzutreiben, wie ein blinder Versuch zeigte. Das Destillat wurde mit $\frac{n}{5}$ Barytwasser und Phenolphtaleïn als Indikator titriert. Bei Verlängerung der Destillationsdauer wurden andauernd minimale Mengen flüchtiger Säure abgespalten, die einer Zersetzung der Cellulose entstammen. Diese flüchtigen Zersetzungsprodukte gehen auch schon vorher mit über; denn es wurde bei allen Analysen beim Titrieren nie weniger als $1^1/_2$% Säuregehalt gefunden, obgleich bei derartigen Präparaten die sonstigen Eigenschaften darauf hindeuteten, daß keine Ameisensäure in dem Cellulosemolekül enthalten war. Als Beweis hierfür kann gelten, daß Proben von Cellulose (Verbandwatte) und Hydrocellulose, die in gleicher Weise mit Schwefelsäure (2:1) behandelt und im Dampfstrom übergetrieben wurden, beim Titrieren ca. 2% flüchtige Säure ergaben. Die Prozentzahlen also, die bei einer Aufspaltung nach dieser Methode gefunden werden, sind durchweg um $1^1/_2$—2% zu hoch. Der Fehler fällt jedoch nicht allzusehr in die Wagschale; denn es handelt sich bei den Formylcellulosen nicht um einheitliche chemische Individuen, so daß die Analysen nicht dazu dienen können, die Bildung einer nach einfachen molekularen Verhältnissen zusammengesetzten Formylcellulose anzuzeigen.

II. Über die Darstellung von Formylcellulosen.

1. Einwirkung eines Gemisches von Phosphoroxychlorid und Ameisensäure unter Zusatz von Natriumformiat auf Cellulose und Hydrocellulose.

Bei der Darstellung hielt ich mich an die von Beck[1]) bevorzugte Arbeitsmethode. Als günstigste Bedingung zur Darstellung seiner Acetylcellulosen empfiehlt er, die aus dem Phosphoroxychlorid entstehenden Mineralsäuren fast ganz durch Natriumacetat abzubinden und nur einen geringen Überschuß des Säurechlorids anzuwenden. Es kamen also auf 4 Mol Natriumformiat = 272 g etwas mehr als 1 Mol (= 153,5 g)

[1]) loc. cit. S. 39ff.

Phosphoroxychlorid in Anwendung; für 10 g Cellulose wurde der 5. Teil jener Mengen genommen. Als Ameisensäure wurde ein ca. 95 %iges Präparat der Firma Kahlbaum mit dem spezifischen Gewicht 1,22 verwandt; eine höher prozentige Säure bot keinen Vorteil. Hiervon wurde soviel zugesetzt, daß das Gemisch ohne Schwierigkeiten durchzurühren war; die Menge schwankte zwischen 60 und 80 g. Als günstigste Reaktionstemperatur stellte sich die von 60—70° heraus; bei stärkerer Erwärmung trat leicht eine weitgehende Hydrolyse des Cellulosemoleküls ein, bei niederer Temperatur wurden die Fasern nicht vollständig angegriffen. Die Reaktionsdauer darf nicht allzulang gewählt werden, da die Gefahr besteht, daß der gebildete Ester durch die große Menge der Säure zum Teil wieder verseift und außerdem das Cellulosemolekül unnötig weit abgebaut wird. Die Reaktion wurde also unterbrochen, sobald sich ein homogener Brei gebildet hatte, in dem keine Fasern mehr zu erkennen waren; das war bei den einzelnen Versuchen verschieden, durchschnittlich gebrauchte man etwa 20 Stunden. Als Cellulose wurde chemisch reine Verbandwatte verwandt, die lufttrocken ca. 6 % Wasser enthielt und einen Aschegehalt unter 1 % hatte; die Watte vorher zu trocknen, erwies sich als überflüssig. Bei Verwendung dieses Materials stellte sich jedoch der Übelstand heraus, daß infolge der Festigkeit der Watte die Masse nur schwer durchzurühren war und deshalb einzelne Teile entweder gar nicht angegriffen wurden oder erst dann, wenn die Reaktion schon weit vorgeschritten war. So entstanden entweder unbrauchbare, mit vielen Fasern durchsetzte Produkte, oder der Vorgang nahm lange Zeit in Anspruch, wodurch fast immer die Ausbeute und die Eigenschaften der Formylcellulosen litten. Wesentlich leichter ging die Reaktion bei Anwendung einer Hydrocellulose von statten. Diese wurde nach der Methode von Girard[1]) dargestellt, und zwar wurde zur Erzielung eines einheitlichen Produktes, wie Beck empfiehlt, stets ein und dasselbe Verfahren, unter genauer Einhaltung der Gewichtsmengen, angewandt. 100 g Verbandwatte wurden mit 3 %iger Schwefelsäure sorgfältig getränkt, dann zwischen Filtrierpapier

[1]) Ann. chim. phys. **24**, 337—384 (1881).

auf der Presse bis auf 180 g ausgepreßt und die Masse in möglichst dünnen, gleichförmigen Stücken an der Luft verhängt, bis das Gesamtgewicht auf 106 g gesunken war; nun wurde 3 Stunden lang in einer zugebundenen Stöpselflasche im Lufttrockenschrank auf 70° erhitzt. Die Watte wurde säurefrei gewaschen und bei 100—110° getrocknet; das Produkt hatte noch das Aussehen und die Struktur des Ausgangsmaterials und war nur an wenigen Stellen zu einem lockeren Pulver zerfallen. Mit dieser Hydrocellulose ließ sich sehr gut arbeiten; sie zerfiel in dem Formylierungsgemisch recht bald und ließ sich dann leicht durchrühren.

Als Apparat wurde der von Beck[1]) angewandte, von E. Hartmann konstruierte Rührapparat mit Kühlvorrichtung benutzt. Die Reaktion wurde stets in der folgenden Weise ausgeführt: Das Natriumformiat wurde durch mehrstündiges Erhitzen auf 110° von seinem Kristallwasser befreit und in Pulverform in das Cylinderrohr geschüttet; mit Hilfe eines Trichters wurde dann das Gemisch von Ameisensäure und Phosphoroxychlorid allmählich und unter Wasserkühlung zugegeben. Hierbei trat eine heftige Reaktion ein, die ein Aufsieden bewirkte. Nachdem dies beendet war, wurde der Korkstopfen einen Augenblick gelüftet und die Watte hineingeworfen; das Ganze wurde jetzt kräftig durchgerührt, wieder verschlossen und in einem großen Wasserbad auf 60—70° erwärmt. Nach einiger Zeit, bei Verwendung von Hydrocellulose nach einer, bei Cellulose nach drei oder mehr Stunden, war ein mäßig dünnflüssiger Brei entstanden, der mit Hilfe des Motors durchgerührt werden konnte. Nach Beendigung der Reaktion war die Masse bei günstigem Verlauf hellbraun und so dickflüssig, daß sie gerade ausgegossen werden konnte; war sie dünnflüssiger oder dunkler gefärbt, so war das meist ein Zeichen, daß durch Hydrolyse des Cellulosemoleküls die Ausbeute verringert worden war oder die Eigenschaften des Produktes gelitten hatten; es war dann nach dem Fällen mit Wasser, Waschen und Trocknen stets sehr dunkel und so hart, daß es im Mörser kaum zerkleinert werden konnte. — Der Brei wurde unter Umrühren in 2 l kaltes Wasser gegossen; der

[1]) loc. cit. S. 39f.

grobkörnige Niederschlag wurde dann sofort filtriert, die Masse zerrieben und möglichst schnell durch mehrfachen Ersatz des Waschwassers bis zur annähernden Säurefreiheit gewaschen. Wie sich herausstellte, war das der schwierigste Teil der Arbeit; denn die gebildete Formylcellulose, die schon durch Wasser in meßbarer Zeit eine Aufspaltung erleidet, wird durch die große Menge der freien Säure, d. h. der nicht gebundenen Salz-, Phosphor- und Ameisensäure, in ziemlich kurzer Zeit zum Teil oder vollkommen wieder verseift. Die vielen, vor allem im Anfang meiner Arbeit, mißlungenen Präparate, die einen Säuregehalt von 2 bis etwa 16% zeigten und oft nichts weiter als eine weit abgebaute Cellulose darstellten, sind auf diesen Umstand zurückzuführen. Denn oft wurden die ausgefällten Präparate, wie man das bei Acetylcellulosen ohne Gefahr tun kann, über Nacht mit dem Waschwasser in Berührung gelassen, und großer Wert darauf gelegt, durch sorgfältiges Waschen eine vollständige Säurefreiheit zu erreichen. Später wurde dann vor allem auf möglichst schnelles Arbeiten beim Auswaschen gesehen und die Säure stets nur so weit entfernt, daß sie beim Trocknen keine zersetzende Wirkung ausübte. Es wurde deshalb zuletzt immer vor der Saugpumpe filtriert; so konnte bei drei- bis viermaligem Auswaschen die Arbeit in drei bis vier Stunden erledigt werden. Ich versuchte auch, diese Zeit mit Hilfe einer kleinen Laboratoriumscentrifuge herabzudrücken; dies schlug aber fehl, denn starker Wollfilz ließ die feineren Teilchen des Niederschlags durch, während gehärtetes Filtrierpapier sich nicht fest genug an die Wand der Centrifuge anlegte. So konnte der Apparat höchstens bei der ersten Filtration angewandt werden, wenn das Produkt noch grobkörnig war. — Eine Beschleunigung des Auswaschens durch alkalische Reagentien, besonders Ammoniak, mußte auf alle Fälle verworfen werden, da hierbei eine Verseifung unvermeidlich war.

Die gewaschene Formylcellulose wurde nach scharfem Absaugen bei ziemlich niedriger Temperatur, höchstens 70°, getrocknet; bei mehr als 70° trat leicht Schwärzung ein, auch wurde dann stets, wie durch den Geruch zu erkennen war, Säure abgespalten. Die Produkte waren sämtlich nicht rein weiß, sondern mehr oder weniger braun gefärbt. Sie waren

ziemlich hart; bisweilen bereitete ihre Zerkleinerung im Mörser große Schwierigkeiten, vor allem bei den Produkten, die einen niedrigen Säuregehalt hatten. Ihre Struktur war körnig. Die Ausbeuten waren meist recht gut und betrugen bei Anwendung von 10 g Cellulose 10—11 g.

Im folgenden seien einige Präparate, die nach dieser Versuchsanordnung hergestellt wurden, in Tabellen zusammengestellt. Es sei noch bemerkt, daß die angewandte Menge Natriumformiat stets ziemlich gleich blieb; nur vom Phosphoroxychlorid wurde ein mehr oder minder großer Überschuß genommen, der im allgemeinen jedoch auch nur zwischen 5 und 10 g schwankte.

In Tabelle I sind die Versuche verzeichnet, bei denen Hydrocellulose, in Tabelle II diejenigen, bei denen Cellulose verwandt wurde.

Tabelle I.

Nr.	Natrium-formiat	Phosphor-oxychlorid	Ameisensäure d = 1,22	Temperatur °C	Zeit Stunden	Menge der Hydro-cellulose	Prozentgehalt flüchtiger Säure	Bemerkungen
1	56 g	38 g	60 g	65	18	10 g	20 %	
2	55	34	70	60—65	48	10	15	
3	60	36	70	65	168	10	13 1/2	
4	54	38	63	70—75	72	10	24 1/2	
5	38	26	40	65—70	18	6,7	22	
6	56	45	75	65	25	10	25 1/2	
7	56	36	70	65	14	10	22	
8	56	38,5	73	55—75	14	10	19 1/2	Noch mit Fasern durchsetzt
9	55	36	70	65	21	10	31	Sehr schnell ausgewaschen
10	55	36	75	70	22	10	26 3/4	Sehr schnell ausgewaschen

Tabelle II.

Nr.	Natrium-formiat	Phosphor-oxychlorid	Ameisensäure d = 1,22	Temperatur	Zeit Stunden	Menge der angewandten Cellulose	Prozentgehalt flüchtiger Säure	Bemerkungen
	g	g	g	°C		g	%	
11	56	40	70	65—75	48	10	28 1/2	ziemlich dunkel; nur 6 g Ausbeute
12	55	38	65	70—80	26	10	25	dunkel
13	55	40	67	80	22	10	20	dunkel
14	55	40	75	70	22	10	19 1/2	nur 6 g Ausbeute; sehr dunkel

2. Einwirkung eines Gemisches von Phosphoroxychlorid und Ameisensäure ohne Zusatz von Natriumformiat auf Cellulose oder deren Abkömmlinge.

Als Übergang zu den nach der vorliegenden Methode dargestellten Präparaten möge hier ein Versuch erwähnt werden, bei dem mit wesentlich weniger Natriumformiat, sonst aber unter denselben Bedingungen gearbeitet wurde.

Versuch 15: 30 g Natriumformiat wurden mit 70 g Ameisensäure und 38 g Phosphoroxychlorid vermengt und nach beendeter Reaktion 10 g Hydrocellulose zugegeben. Bei 65° wurde das Gemisch 7 Stunden durchgerührt, dann das ziemlich dünnflüssige Gemenge mit Wasser ausgefällt. Das Produkt war nach dem Trocknen reichlich dunkel und gab nur eine Ausbeute von 4,5 g; der Rest war hydrolysiert und kolloidal in Wasser gelöst, daher dauerte die Filtration beim Auswaschen ziemlich lange. Die Analyse ergab mit 30% einen ziemlich hohen Säuregehalt.

0,8800 g Sbst.: 0,2640 g = 30% flüchtige Säure
0,8645 g Sbst.: 0,2622 g = 30,3% „ „

Die Versuche, bei denen überhaupt kein Natriumformiat angewandt wurde, unterscheiden sich in ihrer Anordnung wesentlich von den vorhergehenden; auch wurden hier viel mehr Variationen hinsichtlich der Mengenverhältnisse der Reagentien, der Temperatur und des Fällungsmittels durchgeführt. Im Hinblick auf die Temperatur sind zwei große Gruppen zu unterscheiden, die in der Wärme und die bei gewöhnlicher Temperatur angestellten Versuche. In beiden Gruppen wurde als Fällungsmittel einerseits Wasser, andrerseits Alkohol angewandt.

Die Ausgangsmaterialien waren dieselben wie bei den Versuchen in der vorhergehenden Abteilung. Neu war die Verwendung einer mercerisierten Cellulose; diese wurde hergestellt, indem Verbandwatte 30 Minuten in eine 20%ige Natronlauge getaucht, dann gewaschen und bei 110° getrocknet wurde. Als Ameisensäure leistete auch hier die 95%ige vollauf ihre Dienste. Die Reaktionsdauer war bei den in der Wärme ausgeführten Versuchen bedeutend kürzer und bewegte sich zwischen 1½ und 5 Stunden. Die Verwendung von Hydro-

cellulose bot keinen Vorteil vor der von Cellulose, da die Fasern sehr bald zerfielen und glatt in Lösung gingen. Bei den in der Kälte ausgeführten Versuchen nahm die Reaktion ungefähr einen Tag in Anspruch; die Verwendung von Hydrocellulose hatte in diesem Falle das Angenehme, daß die Fasern schneller und glatter zerfielen und eine einheitliche Masse leichter erhalten werden konnte.

Auf den Hartmannschen Rührapparat konnte bei dieser Methode verzichtet werden. Denn in der Wärme trat eine Lösung auch ohne Rühren sehr bald ein, wodurch die Erzielung eines homogenen Produktes gewährleistet wurde; in der Kälte hingegen war ein Durchrühren mit dem Motor wegen der Zähigkeit der Masse unmöglich. Die Versuche wurden deshalb im Erlenmeyerkolben oder in einem Hartbecherglas vorgenommen.

A. Der Reaktionsverlauf in der Wärme.

Die Reaktion verlief bei den Versuchen in der Wärme folgendermaßen: In das Gemisch von Phosphoroxychlorid und Ameisensäure wurde die Cellulose allmählich eingetragen und darauf geachtet, daß jedes Stück sorgfältig von der Flüssigkeit durchtränkt wurde. Jetzt wurde auf dem Wasserbad auf die jeweilige Temperatur erhitzt. Schon nach kurzer Zeit zerfielen die Fasern; bei Hydrocellulose bildete sich im Verlauf von 1—2 Stunden, bei Cellulose in 2—3 Stunden eine äußerst dünnflüssige Lösung, in der bald alle Fasern verschwanden. Ihre Farbe war dunkelbraun; sie konnte ohne jede Schwierigkeit umgeschüttelt und ausgegossen werden. Der ganze Vorgang war von einer äußerst lebhaften Salzsäuregasentwicklung begleitet, so daß der zur Vermeidung der Wasseranziehung lose aufgesetzte Korkstopfen öfters herausgeschleudert wurde. Die Masse wurde teils sofort nach erfolgter Auflösung gefällt, teils blieb sie noch 1—2 Stunden stehen. Die Behandlung der gebildeten Formylcellulose beim Ausfällen mußte unter erhöhten Vorsichtsmaßregeln vorgenommen werden; war doch bei diesen Versuchen eine viel größere Menge freier Mineralsäure und Ameisensäure vorhanden. Damit erklärt es sich wohl auch, daß bei dieser Methode eine Aufspaltung durch

zu langes Auswaschen mit Wasser viel häufiger eintrat. Im Anfang geschah dies fast regelmäßig, und selbst später, als die geeigneten Vorsichtsmaßregeln getroffen waren, konnte ein Mißlingen der Präparate durch diese Umstände nicht mit Sicherheit vermieden werden. — Die Masse wurde vor dem Ausfällen erkalten gelassen, dann unter Umrühren in 2 l Wasser gegossen. Der Niederschlag war trotz der dunklen Färbung der Lösung ziemlich hell. Er wurde so schnell wie möglich ausgewaschen. Sehr störend wirkte hierbei, daß das Filtrieren, selbst auf der Nutsche, vielfach sehr lange dauerte, da sich die Poren des Filtrierpapiers durch kleine Teilchen des Niederschlags verstopften; dies geschah besonders bei den Präparaten, die mit viel Phosphoroxychlorid, bei hoher Temperatur und langer Reaktionsdauer hergestellt waren. Dem Übel wurde durch eine mehrfache Erneuerung des Filtrierpapiers gesteuert; trotzdem verzögerte sich das Ende der Operation oft um mehrere Stunden; eine teilweise Aufspaltung war dann leicht die Folge. Ratsam war es, die Versuche mit möglichst wenig Cellulose anzustellen; denn kleine Mengen lassen sich natürlich viel schneller filtrieren und auswaschen. Dies ist auch der Grund dafür, daß die Präparate, von denen nur kleine Proben verarbeitet wurden, fast stets überraschend gute Resultate zeigten, während bei Verarbeitung von größeren Mengen, d. h. mehr als 10 g, stets Mißerfolge zu Tage traten. Gerade bei diesen Versuchen dürften in der Technik weit bessere Resultate erzielt werden, da hier durch geeignetere Apparate die Möglichkeit gegeben ist, die Operationen auch mit größeren Mengen in kürzerer Zeit und gründlicher zu erledigen.

Auch die Ausfällung mit Alkohol, die späterhin sehr oft vorgenommen und besonders bei vielen Parallelversuchen erprobt wurde, führte nicht immer zu dem gewünschten Ziel, da auch hierbei leicht Aufspaltungen zu Tage traten. Es wurde 96%iger Alkohol angewandt; der Niederschlag war heller als bei den Wasserfällungen, zumeist rein weiß. Das Filtrieren an der Saugpumpe ging fast immer sehr glatt und schnell; die Verwendung der von Loebenschen Filterpresse brachte den Vorteil mit sich, daß weniger Alkohol verdunstete. Bei dieser Art der Ausfällung dauerte es länger, bis derselbe Grad der Säurefreiheit erreicht war als beim Waschen mit Wasser;

daher wurde der Niederschlag in einer gut verschlossenen Pulverflasche eine Stunde mit Alkohol in der Maschine geschüttelt, was 2 bis 3 Mal unter Erneuerung der Waschflüssigkeit wiederholt wurde. So konnte viel Alkohol gespart werden; auch wurde eine genügende Säurefreiheit eher, etwa in 6 Stunden, erreicht.

B. Der Reaktionsverlauf bei Zimmertemperatur.

Etwas anders gestaltete sich der Vorgang, wenn die Versuche bei Zimmertemperatur angestellt wurden. Die Watte, meist Hydrocellulose, wurde allmählich in das Gemisch eingetragen und verrührt. Dann wurde die Masse längere Zeit sich selbst überlassen und nur ab und zu umgerührt, so gut es ging. Erst nach mehreren Stunden verschwanden die Fasern, und es bildete sich unter Bräunung des Gemisches eine äußerst zähe, fadenziehende Masse. Es dauerte sehr lange, bis alle Fasern angegriffen waren; dann erst, manchmal schon etwas früher, manchmal erheblich später, wurde das Gemisch, das je nach der Reaktionsdauer an Zähigkeit verloren hatte, ausgefällt. Die Salzsäureentwicklung während der Reaktion war nicht so stark, wie bei den Versuchen in der Wärme; trotzdem bewirkte sie des öfteren, daß die Masse aus dem Becherglas überlief. — Das Ausfällen geschah teils mit Wasser, teils mit Alkohol. Wesentliche Unterschiede gegenüber den Versuchen in der Wärme waren nicht zu verzeichnen; nur waren die Niederschläge sämtlich viel schleimiger, wodurch das Filtrieren, auch bei den Alkoholfällungen, sehr erschwert wurde.

Die ausgewaschenen Formylcellulosen wurden scharf abgesaugt und bei 60—70° getrocknet. Die Präparate, bei denen mit Wasser ausgefällt worden war, ähnelten durchaus den in der 1. Abteilung beschriebenen; sie waren also mehr oder weniger dunkel, ziemlich hart und hatten körnige Struktur. Die mit Alkohol gefällten Produkte waren fast stets rein weiß, ziemlich voluminös, äußerst weich und hatten eine blättrige Struktur. Die Ausbeuten waren gut.

Im folgenden seien einige charakteristische Versuche, die nach der vorstehenden Methode dargestellt wurden, näher beschrieben:

Versuch 16: Der Versuch schloß sich hinsichtlich der Mengenverhältnisse und Temperatur genau an die in Abschnitt I angewandte Methode an. 10 g Hydrocellulose wurden mit einem Gemisch von 71 g Ameisensäure (d = 1,22) und 38 g Phosphoroxychlorid auf 65° erwärmt. Die Reaktion wurde nach 5 Stunden unterbrochen, als die dunkelbraune, dünnflüssige Lösung keinerlei Veränderung mehr zeigte. Beim Eingießen in Wasser fiel ein grobkörniges, ziemlich helles Produkt aus; es zeigte nach dem Auswaschen und Trocknen einen Säuregehalt von 20½%.

0,8937 g Sbst.: 0,1828 g = 20,5% flüchtige Säure.

Versuch 17: Der vorhergehende Versuch wurde mit denselben Mengen wiederholt, nur wurde jetzt Cellulose genommen. Da bereits nach 3stündigem Stehen bei 65° eine vollständige Lösung eingetreten war, die der im vorhergehenden Versuch beschriebenen ganz und gar ähnelte, wurde die Reaktion schon jetzt durch Eingießen in Wasser unterbrochen. Die Analyse ergab mit 22½% einen kleinen Mehrgehalt an Säure.

0,8435 g Sbst.: 0,1900 g = 22,5% flüchtige Säure

0,8505 g Sbst.: 0,1886 g = 22,2% „ „

Versuch 18: Versuch 17 wurde genau wiederholt; Zeit, Mengenverhältnisse und Temperatur waren dieselben. Die Reaktion nahm denselben Verlauf. Trotzdem ergab die Analyse nur einen Säuregehalt von 12½%; es war also beim Behandeln mit Wasser teilweise Aufspaltung eingetreten.

0,9066 g Sbst.: 0,1119 g = 12,3% flüchtige Säure.

Versuch 19: Es wurde mit ungefähr der halben Menge der Ausgangsmaterialien gearbeitet, also mit 19 g Phosphoroxychlorid, 35 g Ameisensäure und 5 g Hydrocellulose. Die Temperatur betrug nur 50°; doch zeigte es sich, daß diese bei etwas längerer Reaktionsdauer genügt; die Lösung war nach 4 Stunden vollständig. Die Analyse ergab mit 18½% einen leidlich guten Wert.

0,8905 g Sbst.: 0,1627 g = 18,3% flüchtige Säure.

Versuche 20 und 21: Beide wurden zu gleicher Zeit angesetzt und beendet; Präparat Nr. 20 wurde aus Hydrocellulose, Nr. 21 aus Cellulose dargestellt. Auf die gleiche Menge von Phosphoroxychlorid (20 g) und Ameisensäure (35 g) wurde diesmal etwas mehr Cellulose angewandt (7½ g). Der

Reaktionsverlauf zeigte, daß auch unter diesen Umständen in gleicher Zeit und bei gleicher Temperatur dieselben Lösungen erhalten werden. Es wurde nach 5stündigem Stehen bei 60° mit Wasser ausgefällt. Daß die Analysen trotzdem recht mäßige Werte ergaben und vor allem die beiden Versuche nicht übereinstimmten, ist nur eine Folge der Aufspaltung beim Auswaschen. Es wurde gefunden:

Versuch Nr. 20: 0,8628 g Sbst.: 0,1152 g = 13,4% flücht. Säure
„ Nr. 21: 0,8068 g Sbst.: 0,0522 g = 6,5% „ „

Versuch 22: Es wurde in Abänderung der vorhergehenden Reaktionen versucht, den Verbrauch der Ameisensäure und des Phosphoroxychlorids noch weiter herabzudrücken. Auf 10 g Hydrocellulose wurden nur 18,5 g Phosphoroxychlorid und 37 g Ameisensäure genommen. Trotzdem war nach 3 Stunden bei einer Temperatur von 50—70° eine vollständige, sehr dunkle, nur wenig dickflüssigere Lösung entstanden, die mit Wasser ausgefällt wurde. Der Versuch war sehr gut gelungen, wie unter anderem die hohe Prozentzahl an gebundener Säure (29%) zeigt.

0,8000 g Sbst.: 0,2330 g = 29,1% flüchtige Säure
0,8737 g Sbst.: 0,2533 g = 29,0% „ „

Versuch 23: Versuch 22 wurde mit 10 g Cellulose wiederholt; nur mußte hierbei etwas mehr Ameisensäure (40 g) angewandt werden. Dies war die geringste Menge, die man nehmen durfte, um alle Partien der Watte mit dem Flüssigkeitsgemisch zu durchtränken. Nach 2¾stündigem Stehen bei 60—70° wurde mit Wasser ausgefällt. Das Produkt war etwas dunkler als die bisherigen; die Analyse ergab etwa 20% Säure.

0,8193 g Sbst.: 0,1665 g = 20,3% flüchtige Säure.

Versuch 24: Mit 18 g Phosphoroxychlorid, 40 g Ameisensäure und 10 g Cellulose war der Ansatz derselbe wie beim vorhergehenden Präparat. Nur wurde die Temperatur niedriger gewählt, 40—50°, dafür aber die Zeit auf 4¼ Stunde ausgedehnt. Als Fällungsmittel wurde erstmalig bei einem Teil Alkohol verwandt; der andere Teil wurde, wie üblich, mit Wasser behandelt. Bei dem letzteren (24a) wurde keine abweichende Erscheinung wahrgenommen; die Analyse, die nur 3¾% Säure ergab, zeigte jedoch, daß eine weitgehende Aufspaltung vor sich gegangen war. Der mit Alkohol gefällte

Teil (24b) war schön weiß und nach dem Trocknen weich und blätterig. Bei der Analyse wurden nur 6¾% gefunden, ein Zeichen, daß auch hier eine weitgehende Verseifung eingetreten war; anderseits beweist der Mehrgehalt an flüchtiger Säure gegenüber 24a, daß die Aufspaltung in Gegenwart von Alkohol nicht so schnell vor sich geht, da beide Präparate ungefähr gleich lang ausgewaschen wurden.

Versuch 24c: Mit einem kleinen Teil des Präparates 24b wurde eine abermalige Formylierung nach derselben Methode vorgenommen. 2 g wurden mit einem Gemisch von 16 g Ameisensäure und 5 g Phosphoroxychlorid 22 Stunden bei 40—50° stehen gelassen. Bereits nach 5 Minuten war eine vollständige Lösung eingetreten, die im Laufe der Zeit mäßig dunkel und dünnflüssig wurde. Es wurde mit Alkohol gefällt und gewaschen; die Ausbeute betrug nur 1 g; es war also durch die lange Dauer der Reaktion eine erhebliche Hydrolyse des Cellulosemoleküls eingetreten. Die Analyse ergab eine bedeutende Erhöhung der Säurezahl um etwa 13%.

24a:	0,8284 g Sbst.: 0,0309 g =	3,7%	flüchtige Säure
24b:	0,8636 g Sbst.: 0,0582 g =	6,7%	„ „
	0,8117 g Sbst.: 0,0533 g =	6,6%	„ „
	0,8158 g Sbst.: 0,0569 g =	7,0%	„ „
24c:	0,7739 g Sbst.: 0,1530 g =	19,8%	„ „

Versuch 25: Dieser Versuch wurde wie Präparat Nr. 22 ausgeführt, also mit 18 g Phosphoroxychlorid, 40 g Ameisensäure und 10 g Hydrocellulose. Nach 2½stündigem Stehen bei 50—60° wurde mit Alkohol ausgefällt, dann aber der abfiltrierte Niederschlag mit Wasser gewaschen. Es zeigte sich, daß auch unter diesen Umständen noch eine Aufspaltung eintrat, und daß das Produkt in jeder Hinsicht seine Eigenschaften änderte und die eines mit Wasser gefällten Präparates annahm; es war also etwas dunkler, härter und hatte körnige Struktur. Die Analyse ergab, daß die Formylgruppen fast vollkommen abgespalten waren; es wurden nur ca. 2% flüchtige Säure gefunden, die auf Rechnung der Zersetzung des Cellulosemoleküls zu setzen sind.

Versuch 26: Diesmal wurde eine Cellulose verwandt, die durch Auflösen von Watte in Kupferoxydammoniak, Wiederfällen durch Schwefelsäure, Auswaschen und Trocknen des

Niederschlags gewonnen war. Diese Hydratcellulose kam bei einer anderen Versuchsweise des öfteren zur Anwendung; hier bot sie keinen Vorteil. 5 g davon wurden mit 9 g Phosphoroxychlorid und 24 g Ameisensäure 4½ Stunden bei 50—60° digeriert; schon nach einigen Minuten war eine dickflüssige Lösung entstanden, die nach und nach dünnflüssiger wurde und sich dunkel färbte. Gefällt wurde mit Alkohol. Die Analyse ergab einen Säuregehalt von nur 15¼%.

0,7955 g Sbst.: 0,1218 g = 15,3% flüchtige Säure.

Versuch 27: Es wurden 5 g einer mercerisierten, ausgewaschenen und getrockneten Cellulose angewandt. Diese wurden mit 18 g Phosphoroxychlorid und nur 22 g Ameisensäure durchtränkt. Nach 3½stündigem Stehen bei 60° war noch keine Lösung entstanden; deshalb wurden zu dem dicken Brei weitere 20 g Ameisensäure gegeben, worauf dann binnen ½ Stunde Lösung eintrat. Nach dem Abkühlen wurde mit Alkohol gefällt. In dem ersten alkoholischen Filtrat schied sich nach längerem Stehen ein beträchtlicher Niederschlag aus, eine Erscheinung, die schon früher öfters beobachtet worden war und hier näher untersucht wurde. Dieser Niederschlag wurde filtriert, weiter mit Alkohol gewaschen und getrocknet; er wog ungefähr 1 g und erwies sich seinem Aussehen und seinem sonstigen Verhalten nach als ein Abkömmling der Cellulose. Deshalb wurde er einer Bestimmung des Säuregehalts unterworfen; diese ergab den Wert 3,6%. Es ist also ein (bei den einzelnen Präparaten verschieden großer) Anteil der Cellulose, der durch die stark hydrolysierenden Agentien so weit abgebaut wird, daß er alkohollöslich (resp. wasserlöslich) wird. — Das eigentliche Präparat ergab einen Säuregehalt von 25%.

0,8351 g Sbst.: 0,2090 g = 25,0% flüchtige Säure.

Versuch 28: Eine Wiederholung mit mercerisierter Cellulose ergab ein sehr gutes Resultat. 7 g davon wurden mit 18 g Phosphoroxychlorid und 40 g Ameisensäure 2½ Stunde bei 60° stehen gelassen und nach dem Abkühlen mit Alkohol gefällt. Die Ausbeute betrug 7,2 g, die Analyse ergab den hohen Säuregehalt von 31%.

0,8330 g Sbst.: 0,2575 g = 30,9% flüchtige Säure.

Versuch 29: 10 g Cellulose wurden mit 18 g Phosphoroxychlorid und 40 g Ameisensäure (also dem üblichen Mengenverhältnis) bei 60—70° 3 Stunden stehen gelassen. Die Lösung war etwas dunkler wie sonst, ebenso der Niederschlag, der durch Fällen mit Alkohol entstand. Auch hier ergab die Analyse den hohen Wert von 31%.

0,8038 g Sbst.: 0,2501 g = 31,1% flüchtige Säure.

Versuch 30: Es wurde eine größere Menge Cellulose, 25 g, verarbeitet. Mit 43 g Phosphoroxychlorid und 100 g Ameisensäure vermengt, war nach 4stündigem Stehen bei nur 50° eine nicht sehr dünnflüssige Lösung entstanden, von der ein Teil (30a) mit Wasser, ein Teil (30b) mit Alkohol gefällt wurde; der Niederschlag, der sich bei längerem Stehen im ersten alkoholischen Filtrat bildete, wurde wiederum besonders behandelt (30c). Die Analysen zeigten, daß überall Aufspaltung der zuerst gebildeten Formylcellulose eingetreten war, wenngleich bei dem mit Alkohol gefällten Teil nicht so stark wie bei dem mit Wasser behandelten.

30a: 0,7969 g Sbst.: 0,0295 g = 3,7% flüchtige Säure
30b: 0,8341 g Sbst.: 0,0554 g = 6,6% „ „
30c: 0,7398 g Sbst.: 0,0199 g = 2,7% „ „

Versuch 31: Bei diesem Präparat wurde eine größere Menge mercerisierter Cellulose angewandt. 29 g davon wurden mit 50 g Phosphoroxychlorid und 120 g Ameisensäure 2½ Stunden bei 50—55° erwärmt, dann nach dem Abkühlen ausgefällt, 31a mit 2 l Wasser, 31b mit Alkohol. Die Analysen zeigten weitgehende Verseifung, die bei beiden Produkten ziemlich gleich weit vorgeschritten war.

31a: 0,8216 g Sbst.: 0,0314 g = 3,8% flüchtige Säure
31b: 0,8103 g Sbst.: 0,0326 g = 4,0% „ „

Versuch 32: 12 g Cellulose wurden mit 25 g Phosphoroxychlorid und 50 g Ameisensäure 3 Stunden bei 60—70° digeriert, dann die sehr dunkle Lösung ½ Stunde erkalten gelassen. Hiervon wurde ein sehr kleiner Teil (32a) mit viel Wasser gefällt, sofort abfiltriert und nur noch einmal ausgewaschen. Der Niederschlag wog nach dem Trocknen nur 0,8 g, war verhältnismäßig weich und hell. Die Analyse ergab mit 45% einen überraschend hohen Wert. — Die Hauptmenge

(32 b) wurde mit Alkohol ausgefällt; auch dieses Produkt hatte den hohen Säuregehalt von 37,7 %.

32 a: 0,7616 g Sbst.: 0,3417 g = 44,9 % flüchtige Säure
32 b: 0,8321 g Sbst.: 0,3134 g = 37,7 % „ „

Versuch 33: Der vorhergehende Versuch wurde wiederholt: 10 g Cellulose, 20 g Phosphoroxychlorid und 40 g Ameisensäure wurden 3 Stunden auf 65—70° erwärmt, dann die Lösung ½ Stunde erkalten gelassen. Die Hauptmenge wurde mit Wasser gefällt und schnell ausgewaschen. Das ziemlich dunkle Präparat hatte einen Säuregehalt von 24½ %. Der kleine Rest wurde mit Alkohol ausgefällt; da es sich nur um 1 g handelte, konnte sehr schnell ausgewaschen werden. Den Erfolg zeigte die Analyse, die 42¾ % ergab.

33 a: 0,8306 g Sbst.: 0,2019 g = 24,3 % flüchtige Säure
33 b: 0,8437 g Sbst.: 0,3609 g = 42,8 % „ „

Versuch 34: Der vorhergehende Versuch wurde wiederholt. Die Hauptmenge (34 a) wurde mit 2 l Wasser ausgefällt und in einem Zeitraum von nur 1½ Stunden ausgewaschen. Beim Trocknen zeigte sich jedoch, daß die Säure nicht genügend entfernt worden war; das Produkt wurde sehr dunkel und spaltete Säure ab. Die geringe Menge flüchtiger Säure, die bei der Analyse gefunden wurde, dürfte eine Folge hiervon sein. Eine kleine Menge (34 b) wurde mit Alkohol gefällt; es waren nach dem Trocknen 2,3 g, die mit 40,3 % wiederum einen hohen Säuregehalt zeigten.

34 a: 0,7875 g Sbst.: 0,0909 g = 11,5 % flüchtige Säure
34 b: 0,8685 g Sbst.: 0,3500 g = 40,3 % „ „

Versuch 35: 10 g Cellulose wurden mit 20 g Phosphoroxychlorid und 45 g Ameisensäure 2½ Stunden bei 70° stehen gelassen. Die dunkle, noch ziemlich dickflüssige Lösung wurde mit Wasser ausgefällt und sehr schnell ausgewaschen, anfangs an der Centrifuge. Die Analyse ergab einen Säuregehalt von 33¾ %.

0,8384 g Sbst.: 0,2825 g = 33,7 % flüchtige Säure.

Versuch 36: Der vorhergehende Versuch wurde wiederholt, nur war die Temperatur etwas höher und die Reaktionsdauer etwas länger. Es wurde mit Wasser ausgefällt und schnell ausgewaschen; die Analyse ergab 27½ %.

0,8439 g Sbst.: 0,2313 g = 27,4 % flüchtige Säure.

Es folgen einige Versuche, bei denen die Reaktion bei Zimmertemperatur vorgenommen wurde:

Versuch 37: 5 g Hydrocellulose wurden in ein Gemisch von 20 g Phosphoroxychlorid um 35 g Ameisensäure eingetragen und bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Rühren 30 Stunden stehen gelassen. Das Gemisch wurde dunkel, aber erst am Ende der Reaktion viskös; trotz der langen Dauer war es nicht ganz klar. Beim Fällen mit Wasser fiel ein weißes, weiches Produkt aus, das nach dem Trocknen einen Säuregehalt von 16½% .

0,7988 g Sbst.: 0,1316 g = 16,5% flüchtige Säure.

Versuch 38: Hierzu wurde bedeutend weniger Phosphoroxychlorid genommen; die Menge der Ameisensäure durfte nicht allzu klein gewählt werden, da sonst ein Durchrühren unmöglich war. Auf 10 g Cellulose kamen 18 g Phosphoroxychlorid und 60 g Ameisensäure; das Gemisch blieb unter öfterem Rühren 28 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Nach Verlauf dieser Zeit war die Masse zäh und dunkelbraun, aber noch nicht ganz durchsichtig geworden. Daher wurde nur ein Teil (38a) ausgefällt, und zwar mit Alkohol; das Produkt war sehr weich, aber noch mit Fasern durchsetzt. Sein Säuregehalt von nur 5½% dürfte teils auf diesen Umstand, teils auf eine Aufspaltung zurückzuführen sein. — Der Rest der Reaktionsmasse blieb noch 14 Stunden stehen und war dann etwas dunkler und dünnflüssiger, dafür aber auch fast durchsichtig geworden. Es wurde mit Alkohol gefällt und gewaschen (38b). Der Säuregehalt war nur wenig höher und betrug 7%.

38a: 0,8037 g Sbst.: 0,0442 g = 5,5% flüchtige Säure

38b: 0,8113 g Sbst.: 0,0552 g = 6,8% „ „

Versuch 39: Der vorhergehende Versuch wurde unter Verwendung von 10 g Hydrocellulose wiederholt. Bereits nach 7½ stündigem Stehen in der Kälte hatte sich die Watte in eine homogene, zähe Masse verwandelt, die jedoch noch nicht klar war. Ein Teil wurde mit Alkohol gefällt und gewaschen (39a); das Produkt war weiß und weich, aber sehr fest; wahrscheinlich waren noch viele Fasern darin; sein Säuregehalt betrug nur 10½%. — Der Rest blieb noch 17 Stunden stehen; die Masse war dunkler, dünnflüssiger und fast klar geworden.

Hiervon wurde ein Teil (39b) mit Wasser gefällt; der Niederschlag war sehr schleimig, daher dauerte das Filtrieren an der Saugpumpe sehr lange, bei nur zweimaligem Auswaschen etwa 7 Stunden. Das Präparat war mäßig dunkel, aber ziemlich hart; auch war seine Struktur nicht so körnig, sondern eher gummiartig. Die Analyse ergab mit 19% einen befriedigenden Wert. — Der andere Teil wurde mit Alkohol gefällt (39c); er war etwas dunkler als 39a, aber nicht mehr so fest. Er wurde viermal mit Alkohol gewaschen, getrocknet und der Säurebestimmung unterworfen; diese ergab nur 6½%.

39a: 0,8156 g Sbst.: 0,0851 g = 10,4% flüchtige Säure
39b: 0,8124 g Sbst.: 0,1583 g = 19,5% „ „
39c: 0,8062 g Sbst.: 0,0527 g = 6,5% „ „

Versuch 40: 10 g Hydrocellulose wurden in ein Gemisch von 22 g Phosphoroxychlorid und 55 g Ameisensäure eingetragen und unter öfterem Rühren 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Hauptmenge der viskösen Lösung wurde mit Wasser gefällt; die Filtration dauerte ziemlich lange, da der Niederschlag schleimig war. Er wurde daher in zwei Teile geteilt, von denen der eine (40a) nicht sehr gründlich, aber möglichst schnell ausgewaschen wurde (die ganze Operation dauerte 5 Stunden), der andere (40b) etwas gründlicher, aber wesentlich langsamer. Die Analysen zeigten mit 26 resp. 23% ein wohlgelungenes Präparat an; das Produkt 40b, das längere Zeit ausgewaschen worden war, hatte etwa 3% weniger Säure. — Ein kleiner Teil der Reaktionsmasse (40c) wurde mit Alkohol gefällt und fast ebenso schnell ausgewaschen wie 40a. Trotzdem war der Säuregehalt um 6½% niedriger, ergab aber immerhin noch einen befriedigenden Wert.

40a: 0,8197 g Sbst.: 0,2110 g = 25,8% flüchtige Säure
40b: 0,7636 g Sbst.: 0,1748 g = 22,9% „ „
40c: 0,8307 g Sbst.: 0,1599 g = 19,3% „ „

Zur besseren Übersicht dürfte es angebracht erscheinen, die soeben besprochenen Versuche in Tabellen zusammenzufassen. In den ersten beiden sind die Versuche vereinigt, bei

denen die Reaktion in der Wärme vorgenommen wurde; in Tabelle III finden sich die mit Wasser, in Tabelle IV die mit Alkohol ausgefällten Präparate. Tabelle V enthält die Präparate, die in der Kälte dargestellt und mit Wasser ausgefällt wurden, Tabelle VI die, bei denen Alkohol zum Fällen benutzt wurde.

Tabelle III.

Nr. des Präparats	Phosphoroxychlorid	Ameisensäure (d = 1,22)	Temperatur	Zeit Stunden	Menge und Art der angewandten Cellulose	Prozentgehalt flüchtiger Säure	Bemerkungen
	g	g	° C		g	%	
16	38,5	71	65	5	10 HC	20 1/2	
17	38,5	71	65	3	10 C	22 1/2	
18	38,5	71	65	3	10 C	12 1/2	Aufspaltung beim Fällen mit Wasser
19	19	35	50	4	5 HC	18 1/2	
20	20	35	60	5	7 1/2 HC	13 1/2	Aufspaltung beim Auswaschen
21	20	35	60	5	7 1/2 C	6 1/2	
22	18,5	37	50—70	3	10 HC	29	
23	18,5	40	60—70	2 3/4	10 C	20	
24a	18	40	40—50	4 1/4	10 C	4	Aufspaltung beim Auswaschen
30a	43	100	50	4	25 C	4	Aufspaltung beim Auswaschen
31a	50	120	50—55	2 1/2	29 merc. C	4	Mit Ammoniak gewaschen
32a	25	50	60—70	3	12 C	45	Nur 0,8 g. Sehr schnell ausgewaschen
33a	20	40	65—70	3	10 C	24 1/2	Hauptmenge
34a	20	40	65—70	3	10 C	11	Ganz flüchtig ausgewaschen Beim Trocknen Säureabspaltung
35	20	45	70	2 1/2	10 C	33 1/2	
36	20	45	70—75	3	10 C	27 1/2	

Tabelle IV.

Nr. des Präparats	Phosphoroxychlorid	Ameisensäure (d = 1,22)	Temperatur	Zeit Stunden	Menge und Art der angewandten Cellulose	Prozentgehalt flüchtiger Säure	Bemerkungen
	g	g	° C		g	%	
24b	18	40	40—50	4 1/4	10 C	7	Aufspaltung beim Fällen mit Alkohol
24c	5	16	40—50	22	2 des Präp. 24b	20	Ausbeute nur 1 g; beträchtl. Hydrol.
25	18	40	50—60	2 1/2	10 HC	2	Gefällt m. Alkohol, gewaschen mit Wasser
26	9	24	50—60	4 1/2	5 Hydratcell.	15	
27	18	22 + 20	60	3 1/2 + 1/2	5 merc. C	25	
28	18	40	60	2 1/2	7 merc. C	31	
29	18	40	60—70	3	10 C	31	
30b	43	100	50	4	25 C	6 1/2	
31b	50	120	50—55	2 1/2	29 merc. C	4	
32b	25	50	60—70	3	12 C	37 1/2	Hauptmenge
33b	20	40	65—70	3	10 C	43	Nur 1 g!
34b	20	40	65—70	3	10 C	40 1/2	Nur 2,3 g!

Tabelle V.

Nr. des Präparats	Phosphoroxychlorid	Ameisensäure (d = 1,22)	Temperatur	Zeit Stunden	Menge und Art der angewandten Cellulose	Prozentgehalt flüchtiger Säure	Bemerkungen
	g	g	° C		g	%	
37	20	35	20	30	5 HC	16 1/2	Masse viskös, aber nicht klar
39b	20	60	20	24 1/2	10 HC	19	Auswaschen sehr langsam Präp. gummiartig
40a	22	55	20	24	10 HC	26	Niederschlag schleimig. Schnell ausgewaschen.
40b	22	55	20	24	10 HC	23	Langsamer, aber gründlicher ausgewaschen.

Tabelle VI.

Nr. des Präparats	Phosphoroxychlorid	Ameisensäure (d = 1,22)	Temperatur	Zeit, Stunden	Menge und Art der angewandten Cellulose	Prozentgehalt flüchtiger Säure	Bemerkungen
	g	g	° C		g	%	
38a	18	60	20	28	10 C	5½	Masse nicht klar; Präp. noch faserig
38b	18	60	20	42	10 C	7	Masse fast klar
39a	20	60	20	7½	10 HC	10½	Masse nicht klar. Präparat fest, noch Fasern
39c	20	60	20	24½	10 HC	6½	Präparat etwas dunkel
40c	22	55	20	24	10 HC	19½	Schnell ausgewaschen

3. Einwirkung von Ameisensäure auf Cellulose oder ihre Abkömmlinge unter Zuhilfenahme anderer hydrolysierend wirkender Reagentien.

Die in dieser Gruppe vereinigten Darstellungsweisen sind sämtlich Nacharbeitungen von Vorschriften, die in Patenten enthalten sind. Sie wurden vorgenommen, um das Verhalten und die Eigenschaften dieser Formylcellulosen mit den bereits besprochenen zu vergleichen. Gleich von vornherein sei erwähnt, daß auch hier die Spaltungserscheinungen beim Ausfällen eine große Rolle spielten; bisweilen gelang es überhaupt nicht, höher formylierte Produkte zu erhalten. Allerdings wurden verhältnismäßig wenig Versuche dieser Art ausgeführt.

A. Schwefelsäure als Kondensationsmittel.

Als erstes Verfahren kommt das durch das D. R. P. Nr. 189836 der Firma J. B. Bemberg, A.-G., geschützte Verfahren in Betracht, nach dem Cellulose der Einwirkung von Ameisensäure unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure unterworfen wird.[1]) Als Mengenverhältnisse sind angegeben: 100 Teile 98%ige Ameisensäure, 3—10 Teile Schwefelsäure 66° Bé., 15—20 Teile trockene Cellulose (auch Hydrocellulose, Cellulosehydrat, mercerisierte Cellulose u. dergl.); die Reaktion

[1]) Z. chem. Techn. 1907, 400ff.; Chem. Centr. 1908 I, 320.

soll in der Wärme mehrere Stunden beanspruchen. Bei der Ausführung stellte sich der Übelstand heraus, daß bei Anwendung einer höheren Temperatur (60° und mehr) oder einer allzu langen Zeit die Cellulose eine weitgehende Zersetzung erleidet; dadurch wurde die Ausbeute sehr gering und das Präparat sehr dunkel. Des öfteren wurde versucht, die 95%ige Ameisensäure anzuwenden. Hiermit erhielt man jedoch nie einen völligen Eingriff; eine Filtration der äußerst trüben, schleimigen Masse hatte wenig Erfolg, da das Filter die ungelösten Teilchen nur teilweise zurückhielt. Die auf diese Weise dargestellten Präparate zeigten im Maximum einen Säuregehalt von 12%. Einige andere, mit wasserfreier Ameisensäure dargestellte Produkte lieferten zwar einheitliche, wenn auch sehr dunkle und dünnflüssige Lösungen, waren aber dann bei der Ausfällung mit Wasser besonders leicht einer fast vollständigen Verseifung zugängig. Als gelungen kann nur ein Versuch bezeichnet werden, der mit einer Hydratcellulose hergestellt wurde.

Versuch 41: 5 g einer in Kupferoxydammoniak gelösten und hieraus durch Säure regenerierten Cellulose wurden, fein pulverisiert, mit 28 g 95%iger Ameisensäure und 2 g konzentrierter Schwefelsäure 20 Stunden auf 50—60° erwärmt. Die dunkle, dünnflüssige, aber nicht vollständig gelöste Masse wurde mit Alkohol ausgefällt und gewaschen. Ihr Säuregehalt betrug 20¼%.

0,8226 g Sbst.: 0,1660 g = 20,3% flüchtige Säure.

B. Zinkchlorid als Kondensationsmittel.

Bessere Ergebnisse lieferten die Präparate, die nach dem D. R. P. 219163 der Nitritfabrik A.-G., Cöpenick,[1]) angefertigt wurden. Hiernach sollen in 100 Teilen Ameisensäure 15—30 Teile wasserfreies Chlorzink aufgelöst werden; in diese Mischung wird Cellulose eingetragen und bis zur Lösung erwärmt. Die Nacharbeitung dieser Patentschrift ergab, daß bei dieser Methode die Anwendung einer stärkeren Ameisensäure als der 95%igen unbedingt nötig ist. Die günstigste Temperatur ist

[1]) Chem. Centr. 1910. I, S. 973; Z. chem. Techn. 1910, II.

ungefähr 50°; bei höherer Temperatur tritt Hydrolyse ein, bei niedrigerer bleibt die Reaktion unvollständig. Verseifungen beim Ausfällen mit Wasser traten wiederum sehr leicht und vollständig ein. Zwei Versuche seien kurz erläutert:

Versuch 42: In 33 g wasserfreier Ameisensäure wurden 7,5 g geschmolzenes Zinkchlorid aufgelöst und in dieses Gemisch 6,7 g Cellulose eingetragen. Bei einer bis zu 50° ansteigenden Temperatur wurde 24 Stunden stehen gelassen, dann die mäßig dunkle, visköse Lösung mit Wasser ausgefällt und gewaschen. Das Produkt war nach dem Trocknen fast rein weiß und ziemlich weich. Die Bestimmung des Säuregehaltes ergab 21½%.

0,8408 g Sbst.: 0,1824 g = 21,7% flüchtige Säure.

Versuch 43: Der Versuch wurde mit etwas mehr Zinkchlorid (10 g auf 35 g Ameisensäure und 6,5 g Cellulose) wiederholt; Zeit und Temperatur waren dieselben. Das Präparat ähnelte in jeder Hinsicht dem vorhergehenden, auch sein Säuregehalt war nahezu derselbe (20½%).

0,8164 g Sbst.: 0,1663 g = 20,4% flüchtige Säure.

C. Sulfurylchlorid als Kondensationsmittel.

Die letzte Versuchsreihe dieser Art bildeten die nach D.R.P. 237765 der Farbenfabriken Bayer & Co. hergestellten Präparate. Die Patentschrift zerfällt in 2 Teile: 1. Anwendung von Sulfurylchlorid und einer 98—100%igen Ameisensäure; 2. Anwendung von Sulfurylchlorid unter Zusatz von Zinkchlorid und einer nur 95%igen Ameisensäure. Ich wählte die letzte Vorschrift. Als Mengenverhältnisse sind angegeben: 100 Teile Ameisensäure, 10 Teile Sulfurylchlorid, 5 Teile Zinkchlorid, 20 Teile Baumwolle. Die Temperatur soll möglichst niedrig gewählt werden; die Reaktion wird beim Eintritt einer viskösen Lösung unterbrochen. — Bei den Versuchen hielt ich mich eng an diese Vorschrift; Gewichtsmengen und Temperatur waren stets die gleichen, nur die Zeit wurde variiert (von 1½ bis 24 Stunden). Es wurde teils Cellulose, teils Hydrocellulose verwandt; mit der letzteren trat die Lösung bedeutend eher ein. Der Verlauf der Reaktion war stets ein sehr glatter; die Watte erweichte sehr bald und bildete bei

öfterem Durchrühren nach einiger Zeit eine äußerst visköse, nur leicht gelblich gefärbte Masse; diese ging nach und nach in eine völlig glasklare Lösung über, ohne sich dunkler zu färben und dünnflüssig zu werden. Beim Ausfällen jedoch stellten sich ungeahnte Schwierigkeiten in den Weg; trotz aller Vorsichtsmaßregeln gelang es nicht, weder beim Fällen mit Wasser noch mit Alkohol, eine Aufspaltung zu vermeiden. Diese ging sogar meist sehr weit: als bestes wurde ein Produkt mit 12 % Säure erhalten. Die Präparate waren, soweit sie mit Wasser gefällt wurden, nach dem Trocknen fast rein weiß, ziemlich weich und hatten körnige Struktur. Von den Versuchen seien hier nur einige angeführt.

Versuch 44: 2,5 g wasserfreies Zinkchlorid wurden in 50 g Ameisensäure (d = 1,22) aufgelöst und dann 5 g Sulfurylchlorid hinzugefügt. In dieses Gemisch wurden 10 g Hydrocellulose eingetragen und bei Zimmertemperatur 4 Stunden stehen gelassen. Dann wurde die Lösung mit Wasser ausgefällt, gewaschen und getrocknet. Das weiße, körnige Endprodukt ergab einen Säuregehalt von 12 %.

0,8180 g Sbst.: 0,0998 g = 12,2 % flüchtige Säure
0,8283 g Sbst.: 0,0929 g = 11,3 % „ „

Versuch 45: 25 g Ameisensäure, 1,25 g Zinkchlorid, 2,5 g Sulfurylchlorid und 5 g Cellulose wurden in der angegebenen Weise verarbeitet und bei Zimmertemperatur 20 Stunden stehen gelassen. Die visköse, klare Lösung wurde zum Teil mit Wasser (45a), zum Teil mit Alkohol (45b) gefällt und beide Niederschläge sehr schnell gewaschen (die ganze Operation dauerte etwa 3 Stunden). Beide Produkte waren rein weiß, 45a körnig und etwas hart, 45b sehr weich, voluminös und blättrig. Die Analysen ergaben nur 8—9 % Säuregehalt.

45a: 0,8096 g Sbst.: 0,0727 g = 9,0 % flüchtige Säure
45b: 0,8120 g Sbst.: 0,0656 g = 8,1 % „ „

4. Einwirkung von Ameisensäure allein auf Hydratcellulosen.

Auch die in diesem Abschnitt vereinigten Methoden zur Darstellung von Formylcellulosen sind sämtlich in Patentschriften niedergelegt. Sie haben alle das Übereinstimmende,

daß bei ihnen weitabgebaute Cellulosen, sogenannte Hydratcellulosen, zur Verwendung gelangen und unterscheiden sich nur durch die Herstellungsweise des Ausgangsmaterials. Alle Präparate, die nach diesen Patenten hergestellt wurden, waren den Aufspaltungen beim Ausfällen und Auswaschen bei weitem nicht in dem Maße unterworfen, wie dies bei allen bisherigen Methoden der Fall war. Das Ausfällen mit Alkohol ist bei diesen Versuchen sehr zu empfehlen; eine beträchtliche Verseifung war nie zu konstatieren. Bei Anwendung von Wasser als Fällungsmittel trat zwar im Anfang sehr oft eine Aufspaltung ein; als später aber die geeigneten Vorsichtsmaßregeln getroffen wurden, konnte diese mit Sicherheit vermieden werden.

A. Einwirkung von Ameisensäure auf Hydratcellulosen, die aus Lösungen in Schwefelsäure regeneriert wurden.

Zuerst sei das durch D.R.P. 219162 der Nitritfabrik A.-G., Cöpenick, geschützte Verfahren angeführt. Hiernach löst man Cellulose in einer Schwefelsäure von 55° Bé. auf und fällt sofort wieder durch Verdünnen mit Wasser aus. Die Cellulose wird durch die starke Schwefelsäure in sehr kurzer Zeit (ungefähr 1 Minute) so weit hydrolysiert, daß sie durch Wasser nicht mehr ausgeschieden werden kann, sondern darin kolloïdal gelöst bleibt. Es empfiehlt sich daher, nicht allzu viel Watte auf einmal zu verarbeiten. Nimmt man etwa 10 g, so ist die Lösung in ½ Minute vollständig, und man kann sofort ausfällen. Der schleimige Niederschlag wird säurefrei gewaschen und bei 100° getrocknet.[1]) Er bildet dann eine hornartige, etwas dunkle Masse, die äußerst hart ist und nach dem Zerreiben in der Kugelmühle ein körniges Pulver darstellt. Dieses wird mit Ameisensäure bis zur Lösung versetzt. Die Versuche ergaben, daß hierzu das 95%ige Präparat vollkommen ausreicht. Es wurde eine viel größere Menge Säure genommen, als zur Überführung in Formylcellulose notwendig ist, da nie eine vollständige Lösung erzielt wurde und eine Filtration

[1]) In der Patentschrift ist von „eventuellem" Trocknen die Rede. Die Verarbeitung eines ungetrockneten Produktes, das nur scharf abgesaugt wurde, ergab jedoch kein brauchbares Resultat.

von dem ungelösten Ausgangsmaterial nur so möglich war. Trotzdem dauerte das Filtrieren sehr lange; es wurde an der Saugpumpe auf einer Nutsche mit gehärtetem Filtrierpapier vorgenommen. Um eine einigermaßen vollkommene Lösung zu erhalten, mußte die Hydratcellulose ziemlich lange (nicht unter 20 Stunden) und bei höherer Temperatur (etwa 60°) mit der Ameisensäure in Berührung sein; unter diesen Umständen mußte man natürlich eine Hydrolyse des Cellulosemoleküls mit in Kauf nehmen. Einige gelungene Versuche seien angeführt:

Versuch 46: 4 g Hydratcellulose wurden mit 65 g Ameisensäure (d = 1,22) übergossen und unter öfterem Umrühren und Schütteln 24 Stunden bei 50—60° stehen gelassen. Die Masse war schleimig geworden, hatte sich aber nicht klar gelöst. Es wurde mit Alkohol gefällt und bis zur Säurefreiheit gewaschen. Das rein weiße und weiche Produkt zeigte einen Säuregehalt von 20 %.

0,8207 g Sbst.: 0,1656 g = 20,2 % flüchtige Säure.

Versuch 47: 5 g Hydratcellulose wurden mit 70 g Ameisensäure (d = 1,22) 66 Stunden bei 60—70° stehen gelassen. Das Gemisch bildete jetzt eine etwas dunkle, dünnflüssige Masse, die nur noch wenig Ungelöstes enthielt. Hiervon wurde abfiltriert; diese Operation nahm etwa 1 Tag in Anspruch. Ein kleiner Teil wurde mit Wasser gefällt (47a), die Hauptmenge mit Alkohol (47b); beide wurden schnell gewaschen. Die Fällungen waren sehr schleimig, so daß die Filtrationen sehr lange dauerten. Das kam daher, daß durch die lange Reaktionsdauer eine weitgehende Hydrolyse eingetreten war. Hierdurch erklären sich auch die schlechten Ausbeuten; bei 47a betrug diese nur 0,3 g, bei 47b 1,5 g. Die Analysen gaben beide gegen 32 % Säure.

47a: 0,2646 g Sbst.: 0,0831 g = 31,4 % flüchtige Säure
47b: 0,8045 g Sbst.: 0,2564 g = 31,9 % „ „

B. Einwirkung von Ameisensäure auf Pauly-Kunstseide in geformtem Zustand.

Im D. R. P. 233589 der Vereinigten Glanzstoffabriken A.-G., Elberfeld, werden zur Herstellung von Formylcellulosen solche Hydratcellulosen benutzt, die bei der Kunstseidefabrikation

als Nebenprodukte abfallen. Es wird empfohlen, eine Lösung bei gelinder Wärme, etwa 25°, und in großer Verdünnung (6 g Cellulose auf 100 g Ameisensäure) herzustellen. Ich verwandte bei der Bearbeitung dieser Patentschrift die sogenannte Glanzstoff- oder Pauly-Kunstseide, die aus Lösungen von Cellulose in Kupferoxydammoniak erhalten wird und im Handel zu haben ist. Diese wurde in möglichst kleine Stücke zerschnitten; trotzdem stellte sich der Übelstand heraus, daß die Fasern nur zum Teil angegriffen wurden und stets eine Menge unangegriffener Fäden in der Lösung blieb; einigermaßen konnte dies durch andauerndes Durchrühren der Masse mit dem Motor beseitigt werden. Meist wurde eine höhere Temperatur als 25° angewandt, da bei dieser die Lösung sehr langsam eintrat und noch unvollständiger blieb. Als Ameisensäure wurde wiederum die 95%ige angewandt, die vollkommen genügte. — Bei der weiteren Verarbeitung der gebildeten Formylcellulose ist in der Patentschrift von einer Ausfällung nichts gesagt; vielmehr wird die Ameisensäure im luftverdünnten Raum so lange abdestilliert, bis eine Lösung von solcher Konsistenz erreicht ist, daß sie sich zur direkten Verarbeitung zu Fäden und dergleichen eignet. Für eine wissenschaftliche Untersuchung kann man diese Methode nicht anwenden, da man das Produkt auf viele seiner Eigenschaften nicht untersuchen kann. Es wurde daher, wie bisher, mit Wasser oder Alkohol gefällt; vorher wurde zumeist von den ungelösten Teilen abfiltriert. Das war auch hier sehr schwierig und nahm gewöhnlich lange Zeit in Anspruch. Im folgenden sind einige Versuche dieser Art beschrieben:

Versuch 48: 2 g Pauly-Seide wurden mit 50 g Ameisensäure übergossen und bei 40—50° 30 Stunden stehen gelassen. Beim Abfiltrieren blieb ein beträchtlicher Rückstand, der gewaschen, getrocknet und der Säurebestimmung unterworfen wurde; hierbei ergab sich, daß dieser Teil tatsächlich kaum angegriffen worden war. Die filtrierte Lösung wurde mit Alkohol gefällt, dann aber mit Wasser gewaschen; die Ausbeute war sehr gering (nur 0,4 g), das Produkt aber rein weiß und ziemlich weich. Die Analyse ergab den hohen Säuregehalt von 34 %.

0,3300 g Sbst.: 0,1129 g = 34,2% flüchtige Säure.

Versuch 49: 4 g Pauly-Seide wurden mit 70 g Ameisensäure bei 50—60° unter öfterem Rühren stehen gelassen. Nach 7 Stunden wurde die hellbraune, nur wenig viskose Masse unter Druck filtriert; hierbei blieb ein beträchtlicher Rückstand. Das klare, dünnflüssige Filtrat wurde durch Destillation bei 50 mm Druck von der Ameisensäure befreit; die trockene, filmartige, allerdings ziemlich dunkle Masse wurde nun noch längere Zeit auf 70° erhitzt, um die letzten Reste der Säure zu entfernen. Dabei wurde das Produkt noch dunkler, so daß bei dieser Behandlung eine technische Verwertung kaum in Frage kommt. Die Ausbeute betrug nur 0,7 g; die Analyse (49a) ergab mit 28½% einen ausreichenden Säuregehalt. — Der unangegriffene Rückstand, der beim Filtrieren geblieben war, wurde nochmals mit 25 g Ameisensäure übergossen und weitere 16 Stunden bei 50° stehen gelassen. Er hatte sich fast vollständig gelöst und wurde nach dem Abgießen vom Ungelösten mit Alkohol ausgefällt. Dieses Präparat (49b) war rein weiß und sehr weich. Der Säuregehalt betrug 28 %.

49a: 0,6226 g Sbst.: 0,1775 g = 28,5% flüchtige Säure.

49b: 0,8896 g Sbst.: 0,2488 g = 28,0% „ „

Versuch 50: 4,5 g Pauly-Seide wurden mit 50 g Ameisensäure 7 Stunden bei 60° durch den Motor gerührt; die fast klare Lösung wurde abgegossen und ausgefällt, a) mit Wasser, b) mit Alkohol. Der mit Wasser gefällte Teil wurde schnell ausgewaschen und war nach dem Trocknen fast weiß und auffallend weich. Die Ausbeute betrug nur 1 g; die Analyse ergab 28¾% Säure. — Der mit Alkohol gefällte Teil war rein weiß und weich; die Ausbeute betrug 1¾ g. Der Säuregehalt war etwas höher, 30¼%; also war bei dem mit Wasser gefällten Teil etwas Aufspaltung eingetreten.

50a: 0,8488 g Sbst.: 0,2442 g = 28,8% flüchtige Säure.

50b: 0,7513 g Sbst.: 0,2279 g = 30,3% „ „

Versuch 51: 9,5 g Pauly-Seide, die durch 2stündiges Trocknen bei 110° um 10 % abgenommen hatten, wurden mit 95 g Ameisensäure bei 70° unter Benutzung des Motors 7 Stunden lang verrührt. Nach 15stündigem Stehen in der Kälte wurde der Versuch gemacht, von den ungelösten Fäden abzufiltrieren. Bei der Menge des Materials war dies jedoch

ohne allzu großen Zeitverlust unmöglich; daher wurde die Masse ohne weiteres mit Wasser gefällt. Das Auswaschen wurde sehr schnell, teilweise an der Centrifuge, vorgenommen. Nach dem Trocknen bei 60° war das Präparat ziemlich hell, aber nicht einheitlich, vor allem reichlich von unangegriffenen Fädchen durchsetzt. Die Analyse ergab trotzdem den ziemlich hohen Säuregehalt von 28¾%.

0,8683 g Sbst.: 0,2499 g = 28,8% flüchtige Säure.

Versuch 52: 5 g Pauly-Seide und 75 g Ameisensäure blieben bei 55° 15 Stunden stehen. Die mäßig dunkle, hochviskose Masse, die noch sehr viel unangegriffene Fädchen enthielt, wurde nun nach Verdünnen mit 30 g Ameisensäure an der Saugpumpe filtriert. Dabei ging aber nur eine äußerst dünnflüssige Lösung durchs Filter. Diese wurde mit Wasser gefällt und nur 2 Mal ausgewaschen; da der Niederschlag ziemlich schleimig war, dauerte das Filtrieren reichlich lange. Das Produkt war nach dem Trocknen dunkel, aber weich; die Ausbeute betrug nur 1,2 g. Die Analyse ergab 33¼%.

0,8161 g Sbst.: 0,2711 g = 33,2% flüchtige Säure.

C. Einwirkung von Ameisensäure auf Pauly-Kunstseide in ungeformtem Zustand.

Zu dem eben besprochenen Patent Nr. 233589 hat die Internationale Celluloseester-Gesellschaft in Sydowsaue einen Zusatz herausgegeben. Hiernach sollen statt der Abfallprodukte in der Kunstseidefabrikation diese Stoffe im ungeformten Zustande, wie sie also durch Fällen oder Zersetzen der zur Herstellung der Kunstseide verwandten Lösungen entstehen, der Behandlung mit konzentrierter Ameisensäure unterworfen werden. Diese Patentschrift enthält auch die Angaben, daß eine 90—95%ige Ameisensäure genügt und eine höhere Temperatur (40—60°) von Vorteil ist. Es sind also alle Nachteile, die ich beim Arbeiten nach der vorher angeführten Methode festgestellt und dort schon zum Teil beseitigt hatte, durch diese Vorschrift vermieden. — Die Patentschrift enthält des weiteren als Beispiel die Verarbeitung einer Hydratcellulose, die durch Behandeln mit Kupferoxydammoniaklösung gewonnen wird. Es ist dies dasselbe Verfahren, nach dem Pauly-Kunst-

seide hergestellt wird, in chemischer Hinsicht also genau dasselbe Produkt. Deshalb wandte auch ich bei den folgenden Versuchen eine Hydratcellulose dieser Art an, um nach Möglichkeit eine Übereinstimmung mit der vorhergehenden Methode zu erzielen. — Das Ausgangsmaterial wurde, genau nach den Angaben, folgendermaßen zubereitet: Aus 125 g Kupfersulfat und 800 g konzentriertem Ammoniak wurde nach bekannter Vorschrift eine Kupferoxydammoniaklösung (Schweitzers Reagens) gewonnen. Hierin wurden 50 g Verbandwatte eingetragen; diese lösten sich bei einer Temperatur von 4° im Verlauf von 24 Stunden vollständig auf. Diese Lösung wurde nun in dünnem Strahle in 10%ige Schwefelsäure unter Umrühren eingegossen, der Niederschlag auf einer Nutsche gesammelt, zerkleinert und mit Schwefelsäure zunächst kupferfrei, dann mit Wasser säurefrei gewaschen. Nach dem Trocknen bei 100° war eine hornartige, etwas dunkle, sehr harte Masse entstanden, die mit Hilfe der Kugelmühle zu einem feinen Pulver zerrieben wurde. — Beim Behandeln dieser Masse mit 95%iger Ameisensäure stellten sich wiederum erhebliche Schwierigkeiten ein, die das Gewinnen eines technisch wertvollen Produktes erschwerten. Vor allem dauerte es auch bei höherer Temperatur sehr lange, bis eine vollständige Lösung eingetreten war; dann aber war die Cellulose so weit hydrolysiert, daß der Niederschlag äußerst schleimig war und sich nur schlecht und unvollkommen auswaschen ließ. Versuchte man, die Reaktion vorher zu unterbrechen, so mußte man vom Ungelösten abfiltrieren. Das war wiederum, da sich jedes Filter bald verstopfte, äußerst langwierig. Zumeist wurde deshalb die Reaktionsmasse ohne vorheriges Filtrieren ausgefällt. Bei diesen Präparaten zeigten dann des öfteren die Analysen nur einen Säuregehalt von 6—11%; da eine Aufspaltung beim Ausfällen mit Alkohol nicht eintrat, sind diese niedrigen Zahlen auf Kosten des sehr beträchtlichen, unveränderten Ausgangsmaterials zu setzen. Nur bei längerer Behandlung mit Ameisensäure zeigten diese Produkte einen höheren Säuregehalt, waren aber auch dann noch reichlich mit unangegriffenen Celluloseteilchen vermengt, wie die Lösungsversuche erkennen ließen. Es seien folgende Versuche angeführt:

Versuch 53: 5 g Hydratcellulose wurden mit 40 g Ameisensäure bei 60° 24 Stunden stehen gelassen, dann die schleimige, trübe Masse mit Alkohol gefällt. Das Produkt war weiß und weich; es zeigte einen Säuregehalt von 25 %.

0,8775 g Sbst.: 0,2198 g = 24,9 % flüchtige Säure.

Versuch 54: 5 g Hydratcellulose wurden mit 50 g Ameisensäure bei 55—65° 28 Stunden behandelt, dann die trübe Masse mit Alkohol ausgefällt. Das Produkt ähnelte dem vorigen durchaus; sein Säuregehalt war fast derselbe (24 ¾ %).

0,8283 g Sbst.: 0,2042 g = 24,7 % flüchtige Säure.

Versuch 55: 5 g Hydratcellulose wurden mit 75 g Ameisensäure 2 Tage bei 60—70°, dann über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es war eine fast vollständige, ziemlich dunkle Lösung eingetreten, die durch Filtration (nur 1 Stunde!) von dem wenigen Ungelösten befreit wurde. Ein Teil (55a) wurde mit Wasser ausgefällt, der andere (55b) mit Alkohol. Beide Niederschläge waren schleimig und ließen sich nur sehr langsam filtrieren. Beim Trocknen entstand ein dunkles, hartes Produkt; auch waren die Ausbeuten, da viel durch Hydrolyse verloren gegangen war, sehr mäßig; bei 55a betrug sie nur 0,5 g, bei 55b 1,5 g. Die Analysen zeigten, daß der mit Wasser gefällte Teil eine kleine Aufspaltung erlitten hatte.

55a: 0,5003 g Sbst.: 0,1184 g = 23,7 % flüchtige Säure.

55b: 0,7821 g Sbst.: 0,2180 g = 27,9 % flüchtige Säure.

D. Untersuchungen von Präparaten, die aus der Technik stammten.

Zu den Präparaten, die nach den letzten beiden Patenten dargestellt sind, gehören auch die Formylcellulosen, die ich aus der Technik erhalten hatte. Die eine, die mir von der Firma Bayer & Co. zur Verfügung gestellt worden war, war aus der Ameisensäurelösung mit Wasser gefällt worden und stellte ein weißes, ziemlich weiches Produkt dar. Von den vielen Versuchen, die damit angestellt wurden, seien an dieser Stelle nur die Analysen angeführt. Eine Säurebestimmung (I) des lufttrocknen Materials ergab den außerordentlich hohen Wert von 39 ½ %. Eine Probe wurde bei 50° im Vakuum getrocknet und nahm hierbei um 5 ½ % ihres Gewichtes ab; die Analyse (II) ergab 41 ½ %.

I. 0,8759 g Sbst.: 0,3454 g = 39,4 % flüchtige Säure.
II. 0,8490 g Sbst.: 0,3535 g = 41,6 % „ „

Zur Sicherheit wurde in dem Destillat der 1. Säurebestimmung die Menge der darin vorhandenen Ameisensäure durch Gewichtsanalyse bestimmt. Zu dem Zwecke wurde die mit Barytwasser titrierte Flüssigkeit bis auf etwa 50 ccm eingeengt. Hierzu wurde eine konzentrierte Quecksilberchloridlösung zugefügt, von dem ausgeschiedenen Kalomel abfiltriert und der getrocknete Niederschlag gewogen.[1])

Gefunden: $HgCl = 3{,}2925$ g.

Nach der Gleichung: $HCOOH + 2HgCl_2 = 2HgCl + 2HCl + CO_2$
berechnet sich hieraus für Ameisensäure: 0,3216 g
Analyse I hatte ergeben an flüchtiger Säure: 0,3454 g
Die Differenz beträgt also: 0,0238 g

Wenn man bedenkt, daß bei der Destillation ca. 2 % Säure auf Rechnung der Zersetzung des Cellulosemoleküls zu setzen sind, so folgt aus dem Resultat, daß tatsächlich die abgespaltene Säure sämtlich Ameisensäure war.

Ein zweites Präparat war ein fertiger Film, von dem mir die Darstellungsmethode allerdings unbekannt war. Hiervon wurden, um etwa zum Gelatinieren verwandte Mittel auszutreiben, 10 g mehrere Stunden einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat war nur äußerst schwach getrübt und roch kaum merklich; der Rückstand war äußerlich nicht verändert, hatte aber um mehr als 10 % an Gewicht abgenommen. Der Film wurde folgenden Säurebestimmungen unterworfen:

I. Analyse des ursprünglichen, ungetrockneten Films: 4,6 %.
II. Analyse des ursprünglichen Films nach Trocknen bei 100° (Gewichtsabnahme 13 %): 5,2 %.
III. Analyse des Films nach der Wasserdampfdestillation und Trocknen bei 50° im Vakuum: 4,0 %.
IV. Analyse des Films nach der Wasserdampfdestillation und Trocknen bei 100° (Abnahme ca. 7 %): 4,1 %.

Bei einem dieser Versuche wurde die Ameisensäure im titrierten Destillat qualitativ nachgewiesen. Der Film bestand also aus einer Formylcellulose, die nur einen sehr geringen Prozentgehalt an Ameisensäure aufwies.

[1]) Wien. Monatsh. **14**, 749 ff. (1893).

Einen ganz ähnlich aussehenden Film erhielt ich durch Vermittlung von Dr. Bonwitt. Er wurde ohne weiteres zur Säurebestimmung verwandt (Analyse V) und lieferte 4,8 % Säure. Ein Teil wurde auch hier einer Wasserdampfdestillation unterworfen, die genau so ausfiel, wie bei dem ersten Film beschrieben wurde. Hiervon wurde nach dem Trocknen bei 60° eine Säurebestimmung (VI) gemacht, die 4 % Säure ergab. Wahrscheinlich handelt es sich also bei beiden Films um genau dasselbe Produkt.

I. 0,8698 g Sbst.: 0,0398 g = 4,6 % flüchtige Säure.
II. 0,8682 g Sbst.: 0,0447 g = 5,2 % „ „
III. 0,8114 g Sbst.: 0,0324 g = 4,0 % „ „
IV. 0,8010 g Sbst.: 0,0325 g = 4,1 % „ „
V. 0,8625 g Sbst.: 0,0412 g = 4,8 % „ „
VI. 0,9000 g Sbst.: 0,0360 g = 4,0 % „ „

E. Die Erhöhung des Ameisensäuregehalts durch Behandlung der Formylcellulosen mit Ameisensäure.

In gewisser Hinsicht gehören zu diesem Abschnitt auch die Versuche, bei denen die nach den bisher besprochenen Methoden verfertigten Präparate erneut mit Ameisensäure behandelt wurden. Gleichzeitig bilden sie einen Übergang zu der nächsten Abteilung, den Lösungsversuchen. Zunächst wurde bei einzelnen Präparaten nur versucht, von unangegriffenen Celluloseteilchen oder solchen, die eventuell nur wenig formyliert waren, durch Lösen der Formylcellulose in Ameisensäure und Filtrieren zu trennen. Dabei wurde aber die Beobachtung gemacht, daß des öfteren eine Erhöhung des Säuregehalts eintrat, die nicht nur von der Entfernung der Celluloseteilchen herrühren konnte. So wurden auch viele andere Präparate, die sich glatt in Ameisensäure lösten, auf diese Weise behandelt. Im folgenden findet sich eine Zusammenstellung dieser Versuche:

Präparat 2 (vgl. S. 37): 2 g wurden mit 30 g 100%iger Ameisensäure versetzt und 24 Stunden, zuletzt unter gelindem Erwärmen, stehen gelassen. Dann wurde filtriert und Rückstand und Lösung mit Wasser ausgefällt bezw. gewaschen. Der gelöste Anteil betrug nur 0,27 g; die Säurebestimmung

ergab 23½%. Der Rückstand betrug über 1 g und enthielt 15¾% Säure, war also fast genau derselbe wie der des ursprünglichen Produkts.

0,2615 g Sbst.: 0,0615 g = 23,5% flüchtige Säure
1,0484 g Sbst.: 0,1647 g = 15,7% „ „

Präparat 42 (vgl. S. 54): Das Präparat war noch mit Fasern durchsetzt; daher wurden 1,6 g mit 15 g 100%iger Ameisensäure 24 Stunden gelinde erwärmt. Eine Filtration der viskösen Masse war nicht möglich; deshalb wurde alles mit Wasser gefällt. Die Analyse dieses Produktes ergab trotzdem 30½% Säure, also ca. 10% mehr als das ursprüngliche Produkt.

0,8396 g Sbst.: 0,2564 g = 30,5% flüchtige Säure.

Präparat 24b (vgl. S. 44): 2 g wurden mit 22 g Ameisensäure (d = 1,22) 22 Stunden bei 40—60° stehen gelassen; schon nach einer Stunde war vollständige Lösung eingetreten, die hell und dünnflüssig war. Ausgefällt wurde mit Alkohol. Die Ausbeute betrug 1,6 g; die Analyse ergab 22¼% Säure, also 15% mehr als das Ausgangsmaterial.

0,8009 g Sbst.: 0,1777 g = 22,2% flüchtige Säure.

Als besondere Versuche müssen die folgenden beiden Präparate angesehen werden:

Versuch 56: Von vier gleichartigen Präparaten wurden je 5 g angewandt, also zusammen 20 g. Sie waren aus Cellulose mit Phosphoroxychlorid und Ameisensäure dargestellt, mit Alkohol ausgefällt und hatten einen Säuregehalt von 4—6%. Diese 20 g wurden mit 100 g Ameisensäure (d = 1,22) übergossen. Bei 50—60° trat nach einigen Stunden eine vollkommene Lösung ein; aber erst nach 20stündigem Stehen bei dieser Temperatur wurde mit Alkohol ausgefällt. Die Analyse ergab 22%; also war der Versuch mit 20 g Ausgangsmaterial genau so verlaufen wie der mit 2 g des Präparats 24b.

0,9027 g Sbst.: 0,2053 g = 22,7% flüchtige Säure
0,8763 g Sbst.: 0,1882 g = 21,5% „ „

Von diesem Präparat wurden abermals 2,3 g mit 28 g Ameisensäure (d = 1,22) 20 Stunden bei 65° behandelt; die etwas dunkle Lösung wurde zur Sicherheit filtriert und mit Alkohol ausgefällt. Die Analyse ergab, daß der Säuregehalt nochmals um ein beträchtliches gestiegen war; er betrug 32½%.

0,8209 g Sbst.: 0,2664 g = 32,5% flüchtige Säure.

Versuch 57: 25 g von mehreren Präparaten mit 3—6% Säuregehalt, die sämtlich mit Phosphoroxychlorid und Ameisensäure dargestellt waren, wurden mit 100 g Ameisensäure (d = 1,22) behandelt. Lösung trat nach mehreren Stunden ein. Ein Teil (A) wurde nach 6 stündigem Stehen, der andere Teil (B) nach 24 stündigem Stehen bei 65° mit Alkohol ausgefällt. Beide Präparate sahen gleich aus, waren weiß und sehr weich. Die Analysen ergaben nur eine geringe Differenz des in beiden Fällen ziemlich hohen Säuregehalts (A = 23¾%, B = 25%).

57a: 0,8156 g Sbst.: 0,1931 g = 23,7% flüchtige Säure

57b: 0,8250 g Sbst.: 0,2069 g = 25,1% „ „

Präparat 30b (vgl. S. 46): 17,5 g wurden mit 100 g Ameisensäure (d = 1,22) bei 55—65° 20 Stunden digeriert. Es war eine klare Lösung entstanden, von der ein kleiner Teil (30d) mit Wasser, der Rest (30e) mit Alkohol gefällt wurde. 30d wurde schnell gewaschen, war mäßig hart und etwas dunkel; der Säuregehalt war bis auf 29¾% (von 6½%) gestiegen. 30e wurde weniger schnell, aber gründlich gewaschen; das Präparat war sehr weiß und weich; sein Säuregehalt war mit 26¾% um 3% niedriger, als der des mit Wasser gefällten Teiles; es war also beim Waschen mit Alkohol etwas Aufspaltung eingetreten.

30d: 0,8068 g Sbst.: 0,2394 g = 29,7% flüchtige Säure

30e: 0,8600 g Sbst.: 0,2293 g = 26,7% „ „

Präparat 31b (vgl. S. 46): 15 g wurden mit 65 g Ameisensäure 17 Stunden bei 60—70° stehen gelassen; es war eine vollständige Lösung entstanden, die mit Wasser gefällt wurde. Das Produkt war zum großen Teil hydrolysiert worden; der Niederschlag war schleimig und filtrierte langsam. Beim Auswaschen wurde die Centrifuge benutzt; hierbei ging viel Material durch das Wollfilter. Dieser Teil wurde als 31d gesondert auf einer Nutsche gesammelt; er war natürlich viel länger mit dem Waschwasser in Berührung als der Teil, der vom Filter zurückgehalten wurde (31c), zumal das Filtrieren dieser viel feineren Teilchen weit langsamer ging. Die Operation dauerte bei 31c ungefähr 3 Stunden, bei 31d 6 Stunden. Durch das längere Waschen war eine erhebliche Aufspaltung eingetreten; die Analyse ergab 8% weniger Säure als bei 31c; dies zeigte mit 26% einen befriedigenden Wert. Die Aus-

beuten waren zufolge der starken Hydrolyse sehr schlecht, bei 31c betrug sie nur 1,5 g, bei 31d ca. 3 g.

31c: 0,8295 g Sbst.: 0,2158 g = 26,0% flüchtige Säure

31d: 0,8719 g Sbst.: 0,1548 g = 17,8% „ „

Präparat 36 (vgl. S. 47): 2,3 g wurden mit 28 g Ameisensäure bei 60° 18 Stunden stehen gelassen, dann die dunkle, dünnflüssige Lösung von dem minimalen Rückstand abfiltriert und mit Alkohol gefällt. Die Ausbeute betrug 1,5 g; das Produkt war dunkel, aber sehr weich. Die Analyse ergab auch in diesem Falle eine Erhöhung des Säuregehalts, obgleich dieser beim Ausgangsmaterial mit 27½% schon ziemlich hoch war. Der Mehrgehalt betrug nur etwa 3%.

0,8590 g Sbst.: 0,2643 g = 30,8% flüchtige Säure.

Präparat 39c (vgl. S. 49): 3 g wurden mit 30 g Ameisensäure übergossen und bei 70° so lange stehen gelassen, bis eben eine vollständige Lösung eintrat; das war bereits nach 1¼ Stunde der Fall. Jetzt wurde mit Alkohol gefällt. Die Ausbeute betrug 2,4 g; die Analyse zeigte, daß die Ameisensäure schon in dieser kurzen Zeit formylierend eingewirkt hatte. Der Säuregehalt war um 17½% gestiegen; er betrug 24%.

0,8223 g Sbst.: 0,1980 g = 24,1% flüchtige Säure.

Präparat 51 (vgl. S. 59): 3 g wurden mit 50 g Ameisensäure 17 Stunden bei 60—65° stehen gelassen. Die visköse Lösung wurde von dem minimalen Rückstand abfiltriert und mit Alkohol gefällt. Das Präparat hatte seine Eigenschaften geändert, es war rein weiß, sehr weich und äußerst voluminös; sein Säuregehalt war um 4% gestiegen.

0,8591 g Sbst.: 0,2801 g = 32,6% flüchtige Säure.

Präparat 54 (vgl. S. 62): 3 g wurden mit 60 g Ameisensäure 4 Stunden bei 70° behandelt; dann wurde die schleimige, nicht vollständig gelöste Masse filtriert, mit Wasser gefällt und sehr schnell ausgewaschen. Die Analyse ergab eine Erhöhung um fast 6%.

0,6956 g Sbst.: 0,2108 g = 30,3% flüchtige Säure.

Präparat von Bayer & Co. (vgl. S. 62): 2 g wurden mit 20 g Ameisensäure 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann die klare, helle Lösung noch 1 Stunde erwärmt. Es wurde mit Alkohol gefällt. Die Analyse ergab 36% Säuregehalt; in diesem Falle war also keine Erhöhung eingetreten;

es war im Gegenteil ein kleiner Teil abgespalten worden.

0,8093 g Sbst.: 0,2910 g = 36,0% flüchtige Säure.

Zur besseren Übersicht seien auch diese Versuche in einer Tabelle zusammengestellt:

Tabelle VII.

Ausgangsmaterial			Reaktion					Prozentgehalt des Ausgangsmaterials	Prozentgehalt des Reaktionsproduktes	Bemerkungen
Nr. des Präparats	Darstellungsmethode	Fällungsmittel	Ameisensäure g	Temperatur °C	Zeit Stunden	Menge des Ausgangsmaterials g	Fällungsmittel	%	%	
2	1	Wasser	30	20—40	24	2	Wasser	15	23½	Analyse des Rückstands: 15¾%
36	2	„	28	60	18	2,3	Alkohol	27½	31	Ausbeute: 1,5 g
Versch. Präp. (Vers. 56)	2	Alkohol	100	50—60	20	20	„	4—6	22	
Verschiedene Präparate (Versuch 57)	2	„	100	65	6	25	„	3—6	23¾	Beide Präparate äußerlich gleich
24b	2	„	22	40—60	22	2	„	7	22¼	Ausbeute: 1,6 g
30b	2	„	100	55—65	24	17,5	Wasser Alkohol	6½	29¾ 26¾	Kleiner Teil; schnell gewaschen Hauptmenge gründlich gewaschen
31b	2	„	65	60—70	17	15	Wasser	4	26	Grobe Teile des Niederschlags, 3 Std. gewaschen
39c	2	„	30	70	1¼	3	Alkohol	6½	18	Feinere Teilchen d. Niederschlags, 6 Std. gewaschen
42	3b	Wasser	15	30	24	1,6	Wasser	21½	30½	Ausbeute: 2,4 g
51	4b	„	50	60—65	17	3	Alkohol	28¾	32½	
Formvicellul. v. Bayer & Co.	4b	„	20	20	20	2	„	40	36	
54	4c	Alkohol	60	70	4	3	Wasser	24¾	30¼	
56	4d	„	28	65	20	2,3	Alkohol	22	32½	

III. Lösungsversuche mit Formylcellulosen.

Lösungsmittel für Formylcellulose sind bisher sehr wenige bekannt. Ich untersuchte daraufhin viele Substanzen; die wenigen, die sich hierzu eigneten, lösten gewöhnlich nur einen Teil, der bei höher formylierten Produkten größer war als bei den niedrigeren. Hierbei traten jedoch sehr oft Unregelmäßigkeiten ein. So zeigten Präparate mit gleichem Säuregehalt in Bezug auf die einzelnen Lösungsmittel ein recht verschiedenes Verhalten; weiterhin lösten sich Produkte mit niedrigerem Säuregehalt glatt in einem Lösungsmittel, in dem sich höher formylierte nur zum Teil lösten. Die Lösungen waren in vielen Fällen nicht vollständig, da bei den Darstellungen, wie schon erwähnt, die Reaktionsmasse, die die gebildete Formylcellulose enthielt, nur selten filtriert werden konnte und demzufolge sehr oft unangegriffene Celluloseteilchen beigemengt blieben.

Als Lösungsmittel kommen in Betracht: konzentrierte Ameisensäure, eine hochkonzentrierte Lösung von Zinkchlorid in Wasser, 50%ige Essigsäure, Pyridin, Milchsäure, Phenol und Acetin. Von diesen lösten nur die beiden ersten glatt und vollständig jede Formylcellulose, etwa bis zu einem Säuregehalt von 20% herunter; die anderen lösten gewöhnlich nur einen Teil, und nur sehr hoch formylierte Produkte (kaum unter 30%) wurden von einem oder dem anderen gelöst. — Von Lösungsmitteln streng zu unterscheiden sind die Agentien, die die Formylcellulose erst aufspalten und dann das Spaltungsprodukt lösen; als solche kommen in Betracht: Kupferoxydammoniaklösung und konzentrierte Schwefelsäure von 55° Bé. und mehr. — Die weiteren Mittel, die versucht wurden, lösten entweder gar nichts oder nur einen ganz minimalen Teil. Es sind dies: Chloroform, konzentrierte Salzsäure,[1]) Essigester, Amylalkohol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Anilin, Epichlorhydrin, Benzoësäureäthylester, Tetrachloracetylen (im Gegensatz zu den Acetylcellulosen), Xylol, Nitrobenzol,[2]) Methylalkohol, Trichlorbenzol, Schwefelkohlenstoff, Amylformiat, Chloroform + Alkohol, Alkohol, Amylacetat, Ligroïn, Essigsäure-

[1]) Vgl. jedoch D. R. P. 189836. Ref. Chem. Centr. 1908. I, S. 320.
[2]) Vgl. jedoch J. Lond. Chem. Soc. 1911, S. 1450, Cross und Bevan,

anhydrid, eine konzentrierte Lösung von Chloressigsäure in Eisessig, Weinsäureäthylester, Eisessig, Ameisensäuremethyl- und -äthylester,[1]) Essigsäuremethylester,[1]) Chlorbenzol. Ferner wurden einige Lösungsversuche mit Präparat 1 im Bombenrohr gemacht, und zwar: a) mit Aceton bei 80°; b) mit Eisessig 8 Stunden bei 155°; c) mit Eisessig 15 Stunden bei 150°; es hatte sich bei a) gar nichts, bei b) und c) nur etwa 20% gelöst.

A. Ameisensäure als Lösungsmittel.

Das wichtigste Lösungsmittel ist Ameisensäure; daß hierin Formylcellulose löslich ist, geht schon aus der Darstellung hervor, bei der ja bei den meisten Methoden am Schluß eine Lösung in diesem Mittel vorhanden ist. — Ameisensäure löst Formylcellulosen, die ungefähr einen Säuregehalt von 20% oder mehr haben, zu einer mehr oder minder viskösen, etwas gelblich gefärbten Flüssigkeit.

Die Präparate, die nach der in Abschnitt 1 erwähnten Methode hergestellt waren, waren sämtlich in Ameisensäure nicht klar löslich. Das rührte daher, daß einerseits von den unangegriffenen Celluloseteilchen nicht abfiltriert worden war und andrerseits bei der Ausfällung fast immer eine mehr oder minder große Aufspaltung eingetreten war. Es wurde versucht, von diesen Teilchen zu trennen; aber beim Behandeln mit Ameisensäure fand hierbei, da es sich ja um weit abgebaute Cellulose handelte, eine Formylierung statt. Man konnte dann zwar durch Filtrieren, das allerdings sehr lange dauerte, in einen in Ameisensäure gelösten Teil und einen nicht glatt gelösten trennen, hatte aber keinerlei Anhalt, wie sich das ursprüngliche Produkt zusammensetzte. Im Einklang mit den vorerwähnten Versuchen steht die Tatsache, daß sich oft Proben solcher Präparate, die unter 20% Säuregehalt hatten, anfangs also in Ameisensäure nicht löslich waren, nach mehrtägigem Stehen doch noch auflösten. Es handelte sich in diesen Fällen um Produkte, die beim Ausfällen mit Wasser einer Aufspaltung unterworfen waren; durch die mehrtägige Einwirkung der Ameisensäure wurden diese Teilchen aber wieder zu Formylcellulose verändert. Es sei noch bemerkt,

[1]) Vgl. D. R. P. 246651.

daß man aus dem Grade der Löslichkeit in Ameisensäure einen Schluß auf den Säuregehalt des Präparats ziehen kann; beträgt dieser mehr als 25%, so bleibt nur ein minimaler Rückstand ungelöst.

Für die Präparate des Abschnitts 2 und 3 gelten, soweit es sich um die mit Wasser gefällten Produkte handelt, fast genau die eben geschilderten Verhältnisse. Nur waren hier die Präparate, die sich ohne Rückstand in Ameisensäure lösten, häufiger; denn bei diesen Methoden war das Ausgangsmaterial einer viel heftigeren Reaktion unterworfen, so daß sich nur selten unangegriffene Teilchen vorfanden. Auch hier war mit der Auflösung in Ameisensäure fast stets eine Erhöhung des Säuregehalts verbunden. Der Lösungsvorgang dauerte immer längere Zeit, mindestens eine Stunde. Auch mußte meist erwärmt werden. Bei den nach Abschnitt 4 dargestellten Präparaten, die mit Wasser gefällt waren, lag der Fall ganz ähnlich. Spaltungserscheinungen traten hier ja selten auf; daher lösten sie sich immer, wenn bei der Darstellung eine klare Lösung ausgefällt worden war; im anderen Falle, d. h. wenn die Reaktionsmasse nicht filtriert worden war, blieb ein Rückstand.

Anders lag der Fall bei den mit Alkohol gefällten Produkten der Abschnitte 2, 3 und 4. Bei denjenigen, die einen Säuregehalt unter 20% aufwiesen — es handelte sich meist um viel tiefere Prozentzahlen, etwa zwischen 3 und 6% — wurde, im Gegensatz zu den oben beschriebenen Vorgängen, immer eine Löslichkeit in Ameisensäure konstatiert, die nach 1—2 Stunden vollständig war. Fällte man die Lösung aus, sei es mit Wasser, sei es mit Alkohol, so wurde stets eine bedeutende Erhöhung des Formylgehalts, der zwischen 20 und 30% schwankte, festgestellt. Diese Versuche sind bereits unter den Darstellungsmethoden für Formylcellulosen näher beschrieben. Sie legen den Gedanken nahe, daß es sich bei diesen Präparaten mit 6% Säure oder weniger nicht um eine Lösung im engeren Sinne handelt; diese Produkte stellen ja ein Präparat dar, in dem das Cellulosemolekül weit abgebaut ist und das nur wenige Formylgruppen enthält. Die Ameisensäure wird also zunächst ihre formylierende Wirkung entfalten und das Produkt zu einer normalen Formylcellulose verändern,

Daß diese dann in Ameisensäure löslich ist, ist nicht zu verwundern. Diese Annahme wurde durch den bereits geschilderten Versuch mit Präparat 39c bewiesen. Eine Probe dieses 6%igen Präparates wurde mit Ameisensäure versetzt und nur so lange damit in Berührung gelassen, bis gerade vollständige Lösung entstanden war (1¼ Stunde). Wenn also das Ausgangsmaterial als solches in Ameisensäure löslich gewesen wäre, so war das der Zeitpunkt, wo es sich hätte erweisen müssen. Die Analyse des gefällten Produktes ergab jedoch das Vorhandensein einer normalen Formylcellulose mit 24% Säure; dieser ist also die Löslichkeit zuzuschreiben. Damit fand die merkwürdige „Löslichkeit in Ameisensäure", die anfangs viel Kopfzerbrechen verursachte, ihre Erklärung. Auffallend ist nur die äußerst schnelle formylierende Wirkung der Ameisensäure; denn gerade bei den Versuchen mit Hydratcellulose war solch ein vollständiger Eingriff nur bei sehr langer Reaktionsdauer wahrzunehmen. Es mag hierzu der Umstand beigetragen haben, daß das Ausgangsmaterial aus solchen Cellulosemolekülen bestand, die bereits Formylgruppen enthielten. Auch bei den beiden aus der Technik stammenden Films, die nur 4% Säure aufwiesen, wurde eine Löslichkeit in Ameisensäure festgestellt; allerdings dauerte der Vorgang etwas länger. Wahrscheinlich handelt es sich auch hier um eine vorhergehende Formylierung. — Aus den soeben geschilderten Verhältnissen geht alles weitere über die mit Alkohol gefällten Präparate hervor. Sie lösten sich alle glatt in Ameisensäure; denn selbst wenn ein Präparat mit 20% Säure nicht formylierte Anteile enthielt, so wurden diese eben formyliert und lösten sich dann. Hierdurch erklärt sich auch die öfters beobachtete Erscheinung, daß solche Präparate beim Behandeln mit Ameisensäure eine Erhöhung ihres Säuregehalts erfuhren. — Ein Unterschied war nur in der Schnelligkeit der Lösung zu merken; diese war bei Präparaten mit mehr als 30%, wo also die Ameisensäure ausschließlich als lösendes Mittel zu wirken brauchte, bereits in 5 Minuten vollständig.

Eine scheinbare Ausnahme machten einige der in Abschnitt 4 zusammengestellten Präparate, besonders soweit sie aus ungeformter Pauly-Kunstseide hergestellt waren. Es handelt sich hier nur um die Produkte, bei denen bei der Darstellung

die Reaktionsmasse nicht filtriert worden war. Von diesen lösten sich weder die mit niedrigem Säuregehalt (6—10 %), noch die normalen mit etwa 25 % vollständig in Ameisensäure, obgleich sie sämtlich mit Alkohol gefällt worden waren. Das kam daher, daß alle diese Produkte vollkommen unangegriffenes Ausgangsmaterial enthielten; dies erleidet aber, wie die Versuche damit ergeben hatten, durch Ameisensäure nur äußerst langsam eine Veränderung zu Formylcellulose.

B. Zinkchlorid als Lösungsmittel.

Über Zinkchlorid als Lösungsmittel ist nicht viel zu sagen; hierin lösten sich alle Präparate restlos auf. Dieses Reagens löst ja auch Cellulose und deren Abkömmlinge auf, konnte also nicht dazu dienen, in irgend einer Weise eine Trennung herbeizuführen.

C. Phenol als Lösungs- und Trennungsmittel.

Viel wichtiger hingegen war das Phenol, von dem ein ziemlich reines Präparat im kristallisierten Zustande angewandt wurde. Die Löslichkeit hierin war allerdings bei den meisten Präparaten eng begrenzt. Die Gemische wurden mehrere Stunden in der Wärme, bei ungefähr 80°, stehen gelassen. Vollständig war die Lösung nur bei den Produkten, die über 40 % Säuregehalt hatten, also vor allem bei dem Bayerschen Präparat. Einen nur geringen Rückstand hinterließen die meisten Produkte mit mehr als 30 % Säure; eine Ausnahme hiervon bildete z. B. das Präparat 35 (s. S. 47), das trotz seiner 33½ % Säure einen beträchtlichen Rückstand hinterließ, ein Zeichen dafür, daß die einzelnen Partien ungleichmäßig formyliert waren. — Bei den Produkten mit 20—30 % Säuregehalt wurde nur ein Teil gelöst, der bei den einzelnen Präparaten recht verschieden groß war. So war die Lösung bei Präparat 30e, das 26¾ % Säure aufwies, fast vollständig; von Präparat 10, das fast denselben Säuregehalt hatte, wurden nur etwa 15 % gelöst. — Da diese teilweise Löslichkeit dazu geeignet sein konnte, eine Trennung der Produkte in höher und niedriger formylierte Cellulose herbeizuführen, wurden einige Versuche in dieser Richtung angestellt. Das Material

wurde mit etwa der zehnfachen Menge Phenol einige Stunden unter öfterem Umrühren bei 80° behandelt, dann das Gemisch im Heißwassertrichter unter Druck an der Saugpumpe filtriert. Bei den mit Alkohol gefällten Präparaten war jedoch ein Filtrieren nicht möglich, da sich die Poren des Filters bald vollständig verstopften und nichts mehr hindurchließen. Bei diesen Versuchen konnte daher nur abgegossen werden. In einigen Fällen wurde der Rückstand durch mehrmaliges Behandeln mit Phenol bis zur Erschöpfung ausgezogen; mit dem 3. Mal war der Endpunkt erreicht. Ausgefällt und ausgewaschen wurde mit Wasser oder mit Alkohol, meist mit beiden zusammen oder nacheinander; zur leichteren Entfernung des Phenols Natronlauge anzuwenden, war wegen der damit verbundenen Aufspaltung nicht ratsam. Die Versuche ergaben, daß die Präparate gewöhnlich nicht einheitlich waren; man konnte aus ihnen solche mit wesentlich höherem Säuregehalt, der zwischen 33 und 35% lag, herauslösen; der ungelöste Teil zeigte dann natürlich einen entsprechend niedrigeren Säuregehalt. Die einzelnen Anteile, die vom Phenol nacheinander gelöst wurden, waren ungefähr gleich hoch formyliert. Die Versuche sollen im folgenden näher beschrieben werden:

Präparat 4 (vgl. S. 37) (24½% Säure): 2 g wurden 3 Mal hintereinander mit je 20 g Phenol behandelt. Dabei lösten sich

beim 1. Mal: 0,3636 g
„ 2. „ 0,1459 g
„ 3. „ 0,0988 g

zusammen 0,6083 g gelöst, also etwa 50% des gesamten regenerierten Materials. Der Verlust erklärt sich durch die vielfachen Operationen.

Der Rückstand betrug 0,6200 g.

Die Analysen ergaben, daß eine vollständige Aufspaltung eingetreten war, da mit verdünnter Natronlauge ausgewaschen worden war.

Präparat 5 (vgl. S. 37) (22% Säure): In einem 2. Versuch wurden 1,4 g mit 18 g Phenol ausgezogen. Es lösten sich 0,2203 g, die einen Säuregehalt von 29¾% ergaben, also eine Erhöhung um 8%.

0,2203 g Sbst.: 0,0655 g = 29,7% flüchtige Säure.

Präparat 12 (vgl. S. 37) (25% Säure): 2 g wurden 3 Mal nacheinander mit je 20 g Phenol behandelt. Es lösten sich;

beim 1. Mal: 0,3798 g
„ 2. „ 0,0620 g
„ 3. „ 0,0302 g
} zusammen 0,4720 g gelöst, also etwa 30 %.

Der Rückstand betrug: 1,1 g.

Die Analyse des Gelösten ergab 34 % Säure, die des Rückstands nur 16¾ %.

0,4720 g Sbst.: 0,1605 g = 34,0 % flüchtige Säure
0,8402 g Sbst.: 0,1402 g = 16,7 % „ „

Präparat 22 (vgl. S. 43) (29 % Säure): 5 g wurden 3 Mal hintereinander mit je 25 g Phenol ausgezogen. Es lösten sich:

beim 1. Mal: 0,6370 g
„ 2. „ 0,1860 g
„ 3. „ 0,1 g
} insgesamt gelöst 0,9230 g, also etwa 32 %.

Der Rückstand betrug: 1,9700 g.

Die Analysen der 4 Produkte wurden gesondert ausgeführt und ergaben für die gelösten Anteile je 34—36 %, für den Rückstand 17½ % Säure.

1. 0,6370 g Sbst.: 0,2209 g = 34,7 % flüchtige Säure
2. 0,1860 g Sbst.: 0,0658 g = 35,4 % „ „
3. 0,1000 g Sbst.: 0,0341 g = 34,1 % „ „
Rückstand: 0,8134 g Sbst.: 0,1415 g = 17,4 % „ „

Präparat 10 (vgl. S. 37) (27 % Säure): 5 g wurden mit 70 g Phenol ausgezogen. Es lösten sich nur 0,6048 g bei einem Rückstand von 3,4 g, also 15 %. Die Analyse des Gelösten ergab 35 %, die des Rückstandes 18¼ % Säure; dieser war, wie das Ausgangsmaterial, in Ameisensäure fast vollständig löslich.

Lösung: 0,6048 g Sbst.: 0,2122 g = 35,1 % flüchtige Säure
Rückstand: 0,7963 g Sbst.: 0,1455 g = 18,3 % „ „

Präparat 30e (vgl. S. 66) (26¾ % Säure): 3 g wurden mit 30 g Phenol gelöst; der Rückstand war so minimal, daß er nicht weiter untersucht werden konnte; aus der Lösung konnten 2,5 g regeneriert werden. Eine Erhöhung des Säuregehalts konnte in diesem Falle natürlich nicht eingetreten sein, denn das Produkt hatte sich ja durch seine fast vollständige Löslichkeit im Phenol als einheitlich erwiesen. Daß die Analyse nur 22¼ %, also 4½ % weniger ergab, ist auf eine Aufspaltung beim Ausfällen zurückzuführen. Im übrigen

war das Produkt dem Ausgangsmaterial ganz ähnlich, zeigte vor allem noch dieselben Löslichkeitsverhältnisse.

0,8038 g Sbst.: 0,1783 g = 22,2% flüchtige Säure.

Präparat 46 (vgl. S. 57) (20% Säure): In 22 g Phenol lösten sich von 2 g 0,9 g, also 45%. Dieser Betrag war auffallend groß, zumal es sich um ein Produkt mit ziemlich niedrigem Säuregehalt handelte. Der Versuch zeigt, daß das Ausgangsmaterial ein Gemisch von einer beträchtlichen Menge einer hochprozentigen, in Phenol löslichen Formylcellulose und von fast unveränderter Cellulose sein muß.

Weitere Versuche mit den Präparaten 53, 56 und 57 (vgl. S. 62, 65 und 66) ergaben zwar eine leidliche Löslichkeit in Phenol (etwa 25—40%); die Lösungen konnten aber nie filtriert, sondern mußten stets abgegossen werden. Hierdurch konnte die bezweckte Trennung nicht erreicht werden; die Säurebestimmungen konnten also von vornherein keinen Anspruch auf große Genauigkeit machen. Außerdem trat regelmäßig etwas Aufspaltung, wahrscheinlich beim Ausfällen, ein, so daß überall weniger Säure gefunden wurde, als im Ausgangsmaterial.

Alle diese Versuche zeigen, daß eine reine und einheitliche Formylcellulose im allgemeinen in Phenol löslich ist, wenn ihr Säuregehalt 30% oder mehr beträgt.

D. Pyridin als Lösungsmittel.

Pyridin löste etwas besser als Phenol; die erhaltenen Lösungen ließen sich jedoch bei diesen Versuchen nur äußerst schwer filtrieren. Bei den Präparaten, die zwischen 20 und 30% Säuregehalt hatten, löste sich durchweg etwas mehr als mit Phenol; einige Produkte mit 28% Säure gaben schon fast vollständige Lösungen, ebenso alle mit über 30% Säure. Die Formylcellulose von Bayer löste sich ohne Rückstand.

E. Acetin als Lösungs- und Trennungsmittel.

Sehr unregelmäßig war die Löslichkeit in Acetin. Es wurde ein technisches Produkt von 22° Bé. verwandt. Eine vollständige Löslichkeit wurde nur bei einem mit Ameisensäure behandelten Teil des Präparats 36 (vgl. S. 67), der 30¾%

Säure hatte, dann bei einem eben solchen des Präparats 56 (vgl. S. 65) mit 32½% Säure, endlich bei der Bayerschen Formylcellulose festgestellt. Die Lösung trat nach mehrstündigem Erwärmen ein; beim Erkalten erstarrte die Masse zu einem homogenen, gelatinösen, aber undurchsichtigen Brei. Von allen anderen Produkten löste sich sehr wenig; nach dem Filtrieren und Fällen mit Wasser oder Alkohol, worin das Acetin löslich ist, fiel meist erst bei längerem Stehen ein flockiger Niederschlag aus. Einige quantitative Trennungsversuche zeigten, daß mit dem Behandeln mit Acetin stets eine geringe Aufspaltung verbunden ist. Diese Tatsache kann nicht Wunder nehmen, da Acetin, insbesondere bei Berührung mit Wasser, merklich sauer reagiert. Demzufolge zeigten alle Säurebestimmungen, sowohl die des acetinlöslichen Teiles als auch die des Rückstandes, weniger Säuregehalt als das Ausgangsmaterial. Einige dieser Versuche seien näher erläutert:

Präparat 28 (vgl. S. 45) (31% Säure): 3 g wurden mit 30 g Acetin einige Stunden erwärmt. Nach dem Filtrieren wurde mit viel Wasser gefällt. Hierbei trat zunächst nur eine Trübung ein; erst allmählich fiel ein geringer Niederschlag aus. Es waren nur 0,2868 g; die Analyse ergab 18¾% Säure, zeigte also eine beträchtliche Aufspaltung.

0,2868 g Sbst.: 0,0521 g = 18,2% flüchtige Säure.

Präparat 32b (vgl. S. 47) (37½% Säure): 1,6 wurden mit 20 g Acetin 3 Stunden auf 70° erwärmt. Dann wurde filtriert und mit Alkohol ausgefällt. Gelöst waren ca. 0,6 g; diese gaben bei der Analyse 34¾% Säure; also war nur eine geringe Aufspaltung eingetreten. Der Rückstand gab 30½% Säure; obgleich auch hierbei eine Verseifung im Spiele sein konnte, ließ sich immerhin konstatieren, daß das Gelöste die höher formylierten Anteile enthielt.

Lösung: 0,5436 g Sbst.: 0,1891 g = 34,8% flüchtige Säure
Rückstand: 0,8010 g Sbst.: 0,2431 g = 30,4% „ „

Präparat 35 (vgl. S. 47) (33¾%): 3 g wurden mit 30 g Acetin behandelt. Im Filtrat wurde mit Wasser gefällt. Der gelöste Anteil betrug nur 0,1636 g; die Analyse ergab 32% Säure. Der Rückstand zeigte nur noch 20% Säure; bei diesem dürfte also erhebliche Aufspaltung eingetreten sein; trotzdem löste er sich in Ameisensäure noch fast vollständig.

Lösung: 0,1636 g Sbst.: 0,0524 g = 32,1 % flüchtige Säure
Rückstand: 0,8580 g Sbst.: 0,1710 g = 19,9 % „ „

F. Milchsäure und 50%ige Essigsäure als Lösungsmittel.

Noch mäßiger und der Untersuchung noch weniger zugängig waren die Löslichkeitsverhältnisse in hochprozentiger Milchsäure. Das einzige Präparat, das sich glatt darin löste, war das von Bayer & Co. Sonst wurde nur von den Produkten mit über 30 % Säure ein merklicher Teil gelöst, der aber nicht über 10 % betrug.

Zum Schluß sei noch die Löslichkeit in 50%iger Essigsäure besprochen. Diese erwies sich als ein sehr gutes Lösungsmittel. Eine fast vollständige Lösung trat schon hier und da bei Formylcellulosen mit 24 % Säuregehalt auf; das war dann stets ein Zeichen, daß diese Produkte einheitlich waren. Bei den Präparaten mit über 30 % war der Rückstand der Essigsäurelösung ein Maß für die unangegriffenen oder aufgespaltenen Teilchen. Bei einigen Präparaten, die mit Hilfe von Phosphoroxychlorid dargestellt worden waren, war dieser Teil recht erheblich. — Die Formylcellulose löst sich in der 50%igen Essigsäure als solche; durch die Wirkung der Säure geht jedoch nach einiger Zeit eine Verseifung vor sich, die eine vollkommene Aufspaltung zu Cellulose hervorruft; diese fällt dann natürlich aus der Lösung aus.

IV. Spaltungsversuche.

A. Die Aufspaltungen der Formylcellulose bei ihrer Darstellung.

Die bisher beschriebenen Versuche hatten ergeben, daß die Formylcellulose ein sehr unbeständiges Gebilde und leicht der Aufspaltung unterworfen ist. Diese Verhältnisse, die sich anfangs recht unerwünscht bemerkbar machten, wurden später eingehend untersucht.

Am häufigsten traten die Spaltungen beim Ausfällen der Reaktionsmasse, die die Formylcellulose enthielt, auf. — An dem Bayerschen Präparat wurde versucht, eine Spaltung dieser Art absichtlich herbeizuführen. Diese Versuche sollten

dartun, daß auch bei den Präparaten, die nur einen geringen Säuregehalt aufwiesen, in der ursprünglichen Reaktionsmasse tatsächlich eine normale Formylcellulose enthalten ist. Die Ursache der niedrigen Säurezahl müßte dann also auf eine Aufspaltung beim Ausfällen zurückzuführen sein und nicht etwa darauf, daß die Cellulose nicht genügend angegriffen worden wäre. Zu dem Zweck wurden 4 g des Bayerschen Präparates, das 40% Säure enthielt, mit 50 g Ameisensäure (d = 1,22) übergossen; bei Zimmertemperatur wurde 24 Stunden stehen gelassen, dann ½ Stunde erhitzt und nun die klare Lösung mit Wasser gefällt. Der Niederschlag wurde sorgfältig bis zur Säurefreiheit gewaschen und zeigte schon durch sein Äußeres, daß er eine Veränderung erlitten hatte: er war viel dunkler und vor allem viel härter geworden. Die Analyse ergab nur noch 2,5 % Säure. Bei einem 2. Versuch wurden 6,5 g desselben Präparates mit 65 g Ameisensäure übergossen und 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde ein Teil der Lösung mit Wasser gefällt und wie oben behandelt; das Produkt war in allen Stücken dem ersten ähnlich, zeigte vor allem auch nur 2 % Säure. Ein anderer Teil der Lösung wurde mit Alkohol gefällt; der Niederschlag war nach dem Trocknen weiß und sehr weich und ergab bei der Analyse (I) 36 % Säure, also nur eine minimale Aufspaltung. Der Rest der Ameisensäurelösung wurde noch 12 Tage stehen gelassen und dann erst mit Alkohol ausgefällt; die Säurebestimmung (II) ergab nur noch 20½ %.

I. 0,8093 g Sbst.: 0,2910 g = 36,0 % flüchtige Säure
II. 0,8151 g Sbst.: 0,1675 g = 20,6 % „ „

Berücksichtigt man die Versuche, bei denen es gelungen war, den Formylgehalt von Präparaten mit 20—30 % Säure durch einfache Behandlung mit Ameisensäure zu erhöhen, so folgt, daß die Ameisensäure bei etwa 24 stündiger Einwirkung auf Formylcellulosen nicht spaltend wirkt. Läßt man aber die Formylcellulose mit der Ameisensäure länger als einen Tag in Berührung, so macht sich ihre verseifende Wirkung geltend. Die Aufspaltung ist jedoch nie vollständig, sondern bleibt bei einem Säuregehalt von ungefähr 20 % stehen. Hochformylierte Produkte (mit etwa 40 %) erfahren somit durch die Behandlung mit Ameisensäure keine Erhöhung ihres Säure-

gehalts; sie sind im Gegenteil schon bei einer 24 stündigen Behandlung einer spaltenden Wirkung der Ameisäure unterworfen.

B. Die Spaltungen der Formylcellulosen im fertigen Zustand.

a) Durch chemische Agentien.

Natürlich war auch die fertige Formylcellulose Spaltungen leicht zugänglich. Daß sie beim Behandeln mit Kupferoxydammoniaklösung vollständig zerlegt wurde, war nicht anders zu erwarten. Versuche ergaben, daß durch dieses Reagens sogar Triacetylcellulose, ein doch sonst sehr stabiles Gebilde, in der gleichen Zeit (2 Tage) vollkommen aufgespalten wird. Derselbe Vorgang zeigt sich bei beiden mit konzentrierter Schwefelsäure; hierauf gründen sich ja die Säurebestimmungen. Aber auch schwächere Agentien, wie die als Lösungsmittel benutzte 50%ige Essigsäure, Milchsäure und Acetin bewirken eine teilweise Aufspaltung.

b) Beim Aufbewahren.

Die Unbeständigkeit zeigte sich weiterhin schon beim Aufbewahren der Präparate. Nach 8—14 tägigem Stehen in verschlossenen Glasgefäßen machte sich regelmäßig ein scharfer Säuregeruch bemerkbar, der im Laufe der Zeit immer intensiver wurde. Brachte man ein solches Präparat mit Wasser in Berührung und prüfte die Reaktion auf Lakmuspapier, so trat sofort eine lebhafte Rotfärbung ein. Eine Säurebestimmung der Bayerschen Formylcellulose ergab nach halbjähriger Aufbewahrung den nur wenig veränderten Säuregehalt von 39,2 % (I); natürlich konnte die Substanz vorher nicht getrocknet werden, da sonst Säure abgespalten wurde. Eine Probe wurde bei 60° im Lufttrockenschrank getrocknet; Gewichtskonstanz trat erst nach mehreren Tagen ein. Die Substanz hatte 11 % ihres Gewichtes verloren; hierbei handelt es sich nicht nur um eine Entfernung des Wassers; es ging durch das Erwärmen zum Teil auch Säure weg, wie man schon durch den Geruch wahrnehmen konnte. Auch die Analyse (II) zeigte dies an; sie ergab nur noch 31,8% Säure.

I. 0,8616 g Sbst.: 0,3374 g = 39,2% flüchtige Säure
II. 0,8043 g Sbst.: 0,2560 g = 31,8% „ „

Die Formylcellulose spaltet also bei längerem Stehen einen recht beträchtlichen Teil ihrer Säure ab. Dieser bleibt zum größten Teil an dem Präparat haften und wird nur durch Erwärmen oder — wie noch gezeigt werden wird — durch Abspülen mit Wasser oder Alkohol entfernt.

c) Beim Behandeln mit Wasser und Alkohol.

Alle die soeben geschilderten Erscheinungen legten den Gedanken nahe, die fertigen Formylcellulosen auf ihr Verhalten beim Behandeln mit den zum Ausfällen benutzten Agentien, also Wasser und Alkohol, zu prüfen. Es mußte noch untersucht werden, ob etwa diese Aufspaltungen schon hierdurch allein, also ohne Zutritt von Säure oder dergleichen, auftreten können. Einige Vorversuche zeigten, daß dies, wenigstens beim Behandeln mit Wasser, in erheblichem Maße der Fall ist. Es wurden deshalb weitere Versuche dieser Art angestellt. Zunächst wurde die Bayersche Formylcellulose, von der genügend viel Material vorhanden war, gründlich untersucht. Das Präparat war ca. $^3/_4$ Jahr alt und roch intensiv nach Säure; es wurde vorher fein zerrieben. Bei den Versuchen wurde festgestellt, daß die Aufspaltung in der Wärme viel schneller vor sich geht als in der Kälte; deshalb wurden 2 Versuchsreihen angestellt.

1. Versuche in der Kälte: Je 2 g des Präparates wurden in kleinen Flaschen mit eingeschliffenem Glasstopfen mit 50 ccm destilliertem Wasser übergossen und öfters umgeschüttelt. Am Schluß der Einwirkung wurde an der Saugpumpe filtriert und mit etwa 200 ccm destilliertem Wasser nachgewaschen; das dauerte etwa 2 Minuten. Das Filtrat wurde mit $\frac{n}{5}$ Barytwasser und Phenolphtaleïn titriert. Aus dem Verbrauch des Barytwassers wurde die Menge der abgespaltenen Säure in Prozenten des Gewichtes der angewandten Formylcellulose berechnet. Für manche Überlegungen ist es vorteilhafter, diesen Betrag in Prozenten der ursprünglich vorhandenen Säure anzugeben. Diese Zahlen sind daher stets in Klammern oder in einer besonderen Rubrik beigefügt. Bei Berechnung dieser

Werte wurde berücksichtigt, daß die Säurebestimmungen durch Aufspaltung mit Schwefelsäure und Destillation 1½—2% mehr ergeben, als tatsächlich an Ameisensäure vorhanden ist. Ferner wurde für dieses Präparat der Wert zu Grunde gelegt, der nach halbjährlicher Aufbewahrung gefunden wurde, also etwas niedriger war. Er betrug 39,2%; als Ameisensäure wurden hiervon 37,5% in Rechnung gesetzt.

Beim Titrieren — nicht nur bei diesen, sondern auch bei allen späteren Versuchen — wurde folgende Erscheinung beobachtet: Bei einem gewissen Punkt trat eine Rotfärbung auf, die aber nach ¼ Minute wieder verschwand; ließ man nun ½ ccm Barytwasser zufließen, so trat das Schauspiel von neuem auf, nur dauerte es jetzt länger, bis die Rotfärbung verschwand. Dies wiederholte sich noch öfter, und immer verstrich eine längere Zeit bis zur Entfärbung; erst nach geraumer Zeit trat ein präziser Umschlagspunkt ein, der abgelesen wurde. Nach mehrstündigem Stehen schied sich im titrierten Filtrat ein Niederschlag aus; dieser wurde abfiltriert und auf dem Platinblech verbrannt; er hinterließ keinen Rückstand; außerdem war er in Ameisensäure und konzentrierter Salzsäure unlöslich. Alle diese Anzeichen, wie auch sein Aussehen, deuteten daraufhin, daß es sich um Hydratcellulose handelte. Es löste sich also bei den Versuchen im Wasser, ebenso im Alkohol, ein kleiner Teil der Formylcellulose kolloïdal auf; dieser wurde durch das Bariumhydroxyd verseift, was natürlich einige Zeit in Anspruch nahm. Das Produkt der Verseifung, die Hydratcellulose, schied sich dann allmählich aus. — Die Titrationen verliefen glatter und gaben einen schärferen Umschlagspunkt, je länger das Präparat mit Wasser in Berührung gewesen war; in diesen Fällen hatte also das Wasser bereits seine volle, spaltende Wirkung ausüben können.

Die einzelnen Versuche seien beschrieben:

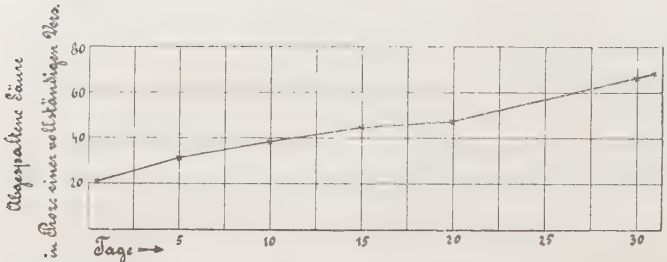
1. Eine Probe wurde nach 8 Stunden abfiltriert. Es waren 7,6% des Gewichtes der angewandten Formylcellulose (d. h. 20,3% der darin enthaltenen Ameisensäure) abgespalten worden. In einem Parallelversuch betrug die Aufspaltung 7,7% (20,5%). Der Rückstand hiervon wurde nochmals mit Wasser behandelt und spaltete in weiteren 16 Stunden nur noch 0,3% (0,8%) Säure ab, dann in abermals 24 Stunden weitere 0,4% (1,1%).

2. Dauer 5 Tage; Aufspaltung 11,6 % (30,9 %)
3a. „ 10 „ „ 13,7 % (36,5 %)
3b. Parallelversuch; „ 14,8 % (39,5 %)

Die Rückstände der Versuche 3a und 3b wurden abermals mit Wasser übergossen, zu dem von 3b aber eine gemessene Menge Ameisensäure hinzugefügt, die genau so groß war, wie die bereits abgespaltene. Nach 5tägigen Stehen wurde gefunden:

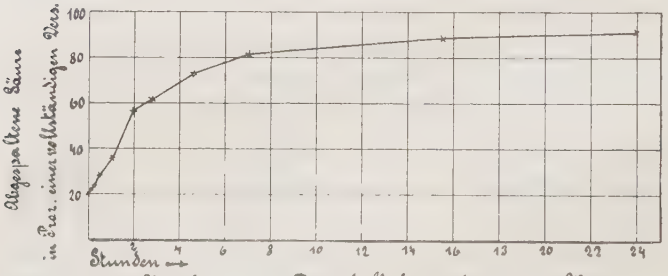
3a. Versuch ohne Ameisensäure: Aufspaltung 2,2 % (5,9 %)
3b. „ mit „ „ 3,6 % (9,6 %)
(nach Abzug der zugesetzten Menge Säure)
4. Dauer 15 Tage; Aufspaltung 16,6 % (44,3 %)
5a. „ 20 „ „ 17,7 % (47,2 %)
5b. Parallelversuch; „ 17,5 % (46,7 %)
6. Dauer 30 Tage; „ 24,8 % (66,1 %)
7. „ 31 „ „ 25,6 % (68,3 %)

Die Versuche zeigen, daß die Aufspaltung anfangs sehr schnell verläuft; es handelt sich hierbei jedoch zum großen Teil um die durch das lange Stehen an der Luft bereits abgespaltene Säure, die vom Wasser natürlich sofort aufgenommen wird. Die eigentliche Verseifung verläuft dann einigermaßen regelmäßig und ist nur anfangs (ungefähr bis zum 5. Tage) etwas größer. Allerdings sind die Versuche zum Teil ziemlich ungenau; das zeigt sich bei dem Versuch der graphischen Darstellung der Resultate (S. Kurve I, S. 84). Dieser Umstand ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß nur ab und zu geschüttelt wurde, in dieser Hinsicht also keine Gleichmäßigkeit herrschte; ferner können durch auftretende Klumpenbildung und die trotz des Zerreibens im Mörser reichliche Größe und Verschiedenheit der einzelnen Teilchen Abweichungen leicht eintreten. Der erste Versuch zeigt, daß die Aufspaltung wesentlich langsamer vor sich geht, wenn die oberflächlich anhaftende Säure entfernt ist. In einem Tage werden dann nur etwa 0,4 % (1,1 %) Säure abgespalten; bei gleichmäßigem Verlauf würden also in 60 Tagen 24 % (66 %) verseift werden; bei Anwesenheit der zuerst abgespaltenen 8 % (20 %) Säure sind hierzu jedoch nur 30 Tage nötig. Dasselbe zeigt der Versuch 3; die Aufspaltung des Rückstandes geht schneller, wenn Ameisensäure zugefügt wird. Die Ver-



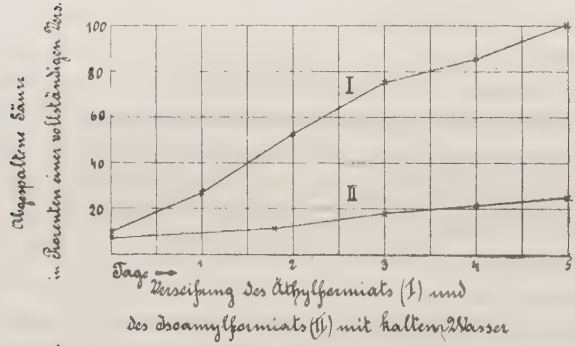
I.

Verseifung einer Formylcellulose mit kaltem Wasser



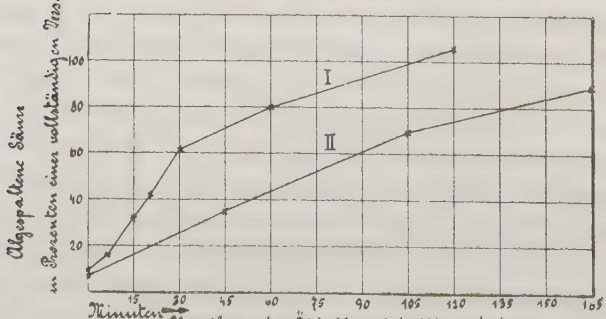
II.

Verseifung einer Formylcellulose mit warmem Wasser



III.

Verseifung des Äthylformiats (I) und
des Isoamylformiats (II) mit kaltem Wasser



IV.

Verseifung des Äthylformiats (I) und des
Isoamylformiats (II) mit warmem Wasser

seifung wird also durch eine autokatalytische Wirkung der abgespaltenen Säure wesentlich beschleunigt; je größer deren Menge gleich anfangs, d. h. je älter das Präparat ist, um so schneller geht die Aufspaltung vor sich. Ganz frisch dargestellte Präparate, bei denen also zunächst keine freie Säure vorhanden ist, spalten sich anfangs sehr langsam, und erst, wenn durch die Wirkung des Wassers eine gewisse Menge Säure freigemacht ist, geht die Verseifung schneller vor sich.

2. Versuche in der Wärme: Je 2 g wurden mit 100 ccm destilliertem Wasser übergossen und auf dem lebhaft siedenden Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt. Ein direktes Erhitzen bis zum Sieden des Wassers war nicht ratsam, da durch das Stoßen leicht Substanz verloren ging. Am Schluß der Einwirkung wurde das Gemisch etwa 5 Minuten lang durch Wasser gekühlt, dann erst filtriert, gewaschen und titriert. Das Verhalten war sonst genau wie bei den Versuchen unter 1. Folgende Bestimmungen wurden ausgeführt:

1. Eine Probe wurde mit siedendem Wasser übergossen, $^1/_4$ Minute geschüttelt und sofort filtriert; die Abspaltung betrug 7,5 % Säure. (20,0 %)

2. Dauer der Erwärmung 1 Minute; Aufspaltung 7,5 % (20,0 %)
3. „ „ „ 4 Minuten; „ 8,2 % (21,9 %)
4. „ „ „ 10 „ „ 8,7 % (23,2 %)
5. „ „ „ 25 „ „ 10,3 % (27,5 %)
6. „ „ „ 1 Stunde; „ 13,9 % (37,1 %)
7. „ „ „ 2 Stunden; „ 21,2 % (56,5 %)
8. „ „ „ $2^3/_4$ „ „ 23,1 % (61,6 %)
9. „ „ „ $4^1/_2$ „ „ 27,2 % (72,5 %)
10. „ „ „ 7 „ „ 30,5 % (81,3 %)
11. „ „ „ $15^1/_2$ „ „ 33,1 % (88,3 %)

12. Der Rückstand von Versuch 2 wurde nochmals mit Wasser in der Wärme behandelt, und zwar 24 Stunden lang; es waren weitere 26,5 % (70,7 %), also insgesamt 34,0 % (90,7 %) abgespalten worden.

13. Der Rückstand einer Probe, die in 20 Tagen im kalten Wasser $17^1/_2$ % (46,7 %) abgespalten hatte, wurde mit heißem Wasser geschüttelt und zeigte nur 0,8 % (2,1 %) Aufspaltung.

Die Versuche zeigen, daß die oberflächlich haftende Säure schon durch Schütteln mit warmem Wasser entfernt wird. Dieser anfängliche Betrag ist fast der gleiche wie bei den Versuchen in der Kälte; die eigentliche Aufspaltung verläuft dann aber wesentlich schneller. Allerdings sind auch hier die Resultate keineswegs genau; trotzdem kann man erkennen, daß sich die Aufspaltung etwa von der 4. Stunde an mehr und mehr verlangsamt. Die Resultate wurden gleichfalls in einer Kurve (II; s. S. 84) graphisch dargestellt. Versuch 12 zeigt, daß auch hier die Autokatalyse eine Rolle spielt; in diesem Falle tritt sie allerdings nicht sehr deutlich hervor; immerhin ist ersichtlich, daß die Verseifung in 24 Stunden weiter vorgeschritten wäre, wenn die ersten 8% Säure nicht entfernt worden wären. Versuch 13 zeigt, daß schon beim Schütteln mit heißem Wasser eine, wenn auch minimale Aufspaltung eintritt; die 7,5% (20,0%) also, die bei Versuch 1 auf diese Weise gefunden wurden, setzen sich aus dem bereits abgespaltenen Teil, der nur abgespült zu werden brauchte, und aus dem durch die Wirkung des Wassers verseiften Teil zusammen.

Weitere Spaltungsversuche.

Eine Probe (2 g) der Bayerschen Formylcellulose wurde 5 Tage lang mit 50 ccm 96%igem Alkohol in der Kälte stehen gelassen und ergab eine Abspaltung von 6,1% (16,3%); das ist wahrscheinlich gerade die Menge, die schon durch das lange Aufbewahren abgespalten war.

In derselben Weise wurden einige selbst dargestellte Präparate untersucht, wenn auch nicht so eingehend. Es wurden stets 2 g des Präparats angewandt; diese wurden bei den Versuchen in der Kälte mit 50 ccm Wasser, bei denen in der Wärme mit 100 ccm Wasser, oder aber mit 50 ccm Alkohol übergossen. Im folgenden sind sie zusammengestellt:

Präparat 30e: (26,7% Säure; davon wurden 25% als Ameisensäure in Rechnung gesetzt; das Präparat war 2 Monate alt; beim Ausfällen war Alkohol angewandt worden; vgl. S. 66).

1. Eine Probe wurde mit heißem Wasser geschüttelt. Beim Filtrieren zeigte sich, daß das Präparat eine schleimige

Struktur angenommen hatte; es konnte deshalb nur äußerst langsam abgesaugt werden. Der Vorgang dauerte 3 Stunden; während dieser Zeit war die Formylcellulose der spaltenden Wirkung des Wassers ausgesetzt. Das Filtrat war leicht getrübt. Es handelt sich also hier nicht nur um die durch heißes Wasser abgespülte Säure. Die Aufspaltung betrug 16,8 % (67,2 %). Beim Titrieren stellte sich der Endpunkt noch langsamer ein als sonst; die durchs Filter gegangenen sichtbaren Teilchen waren also wahrscheinlich Formylcellulose.

Der Rückstand wurde nochmals in Wasser aufgenommen und 3½ Stunden in der Wärme behandelt. Es waren noch 7,6 % (30,4 %) Säure abgespalten worden, also zusammen 24,4 % (97,6 %). Das Präparat wurde also in sehr kurzer Zeit (3 Stunden in der Kälte, 3½ Stunden in der Wärme) fast vollständig verseift.

2. Eine Probe wurde mit kaltem Wasser geschüttelt und sofort filtriert. Auch hier war die Substanz schleimig geworden; die Filtration dauerte 1 Stunde. Die Aufspaltung betrug 13,5 % (54,0 %), war also zufolge des kürzeren Waschens etwas geringer als im vorhergehenden Versuch.

3. In der Kälte wurde 2 Tage lang mit Wasser stehen gelassen, dann abfiltriert; die Aufspaltung betrug 14,2 % (56,8 %). Der Rückstand wurde noch 4 Tage mit Wasser behandelt und ergab 2,4 % (9,6 %) freie Säure, also insgesamt 16,6 % (66,4 %). Aus Versuch 2 und 3 folgt, daß die schon beim Aufbewahren abgespaltene Säure auch in der Kälte vom Wasser sofort aufgenommen wird; sie bewirkt dann anfangs eine äußerst schnelle Aufspaltung, die sich nach einigen Stunden ganz erheblich verlangsamt.

4. Mit siedendem Alkohol wurde ½ Minute geschüttelt, dann sofort abfiltriert; dies ging hier sehr schnell. Die Titration ergab bei einem ziemlich scharfen Umschlagspunkt eine Aufspaltung von 5,4 % (21,6 %). Der Rückstand wurde noch 3½ Stunden in siedendem Alkohol erhitzt; die Titration nahm gegen Ende einen sehr langsamen Verlauf. Es waren noch 4,5 % (18 %) Säure abgespalten worden, zusammen also 9,9 % (39,6 %). Die Verseifung geht also unter sonst gleichen Bedingungen wesentlich langsamer als mit Wasser von statten.

Die ersten 5½ % (22 %) machen wahrscheinlich gerade die oberflächlich anhaftende Säure aus.

5. Eine Probe wurde 2 Tage mit Alkohol in der Kälte stehen gelassen. Bei mäßig scharfem Umschlag ergab die Titration 5,9 % (23,6 %) Säure; diese setzen sich aus der abgespülten Säure und einem kleinen Teil kolloïd gelöster Formylcellulose zusammen. Eine eigentliche Verseifung war also kaum eingetreten.

Präparat 57 (23 % Ameisensäure; 3 Monate alt; gefällt mit Alkohol; vgl. S. 66):

1. Eine Probe wurde 5 Tage in kaltem Wasser stehen gelassen. Die Aufspaltung betrug 17,3 % (75,2 %), also etwas mehr wie bei Präparat 30e unter ähnlichen Bedingungen; dieser Mehrbetrag ist wahrscheinlich auf Rechnung des Alters des Präparates zu setzen.

2. Eine Probe wurde 1 Tag in kaltem Alkohol stehen gelassen; die Aufspaltung betrug 5,5 % (23,9 %). Der Rückstand wurde noch 9 Tage mit Alkohol in der Kälte behandelt; es waren weitere 1,0 % (4,3 %) abgespalten. In der Kälte wirkt also der Alkohol nur sehr langsam verseifend.

3. Eine Probe wurde 5 Tage mit kaltem Alkohol stehen gelassen; die Aufspaltung betrug 5,6 % (24,4 %), also nur wenig mehr als in einem Tag.

Präparat 31b (2,5 % Ameisensäure; 8 Tage alt; Alkoholfällung; vgl. S. 46): In der Wärme wurde 2 Tage mit Wasser digeriert; in dieser Zeit war die gesamte Säure abgespalten worden. Eine weitere Behandlung des Rückstandes in der Wärme ergab nach einem Tag nur noch eine Spur freier Säure. Der Rückstand wurde einer Säurebestimmung unterworfen; diese ergab die üblichen 2 %.

Präparat 38 (4,5 % Ameisensäure; 14 Tage alt; Alkoholfällung; vgl. S. 48): Eine Probe wurde mit Wasser in der Kälte stehen gelassen und nach 3 Wochen abgespalten. Die Verseifung war nach dieser Zeit fast vollständig. Die Versuche zeigen, daß auch bei diesen Präparaten mit einem sehr niedrigen Säuregehalt eine vollkommene Aufspaltung durch die Wirkung des Wassers eintritt.

Präparat 28 (29,5 % Ameisensäure; 2 Monate alt; Alkoholfällung; vgl. S. 45): Eine Probe wurde mit siedendem Wasser

übergossen und sofort filtriert: da aber der Rückstand schleimig wurde, dauerte dies 5 Stunden. Das Filtrat war durch feine Teilchen von Formylcellulose leicht getrübt; infolgedessen war die Titration gegen Ende besonders langsam; sie ergab 19,4 % (65,7 %) Aufspaltung. Die Verhältnisse lagen also ganz ähnlich wie bei dem analogen Versuch mit Präparat 30e.

Präparat 39d (22,5 % Ameisensäure; 3 Tage alt; Alkoholfällung: vgl. S. 67; das Präparat roch noch nicht nach Säure, gab aber auf Lakmus saure Reaktion, die allerdings nicht so intensiv wie sonst war): Eine Probe wurde mit heißem Wasser übergossen und sofort filtriert: das ging hier sehr schnell. Die abgespaltene Säure betrug nur 1,7 % (7,5 %).

Präparat 9 (29,5 % Ameisensäure; 3 Wochen alt; Wasserfällung: vgl. S. 37): Eine Probe wurde mit heißem Wasser geschüttelt und sofort filtriert: dies ging sehr schnell, da der Rückstand seine körnige Struktur beibehalten hatte. Die Abspaltung betrug 6,5 % (22,0 %).

Präparat 17 (21 % Ameisensäure: 10 Monate alt; Wasserfällung; vgl. S. 42):

1. Eine Probe wurde in kaltem Wasser 5 Tage stehen gelassen, dann von dem körnigen Rückstand abfiltriert. Die Aufspaltung betrug 15,5 % (73,8 %).

2. Eine Probe wurde 5 Tage mit kaltem Alkohol behandelt: der Rückstand war auch hier körnig geblieben. Die Aufspaltung betrug 10,5 % (51,4 %): das ist wahrscheinlich fast gänzlich der oberflächlich anhaftende Teil der Säure, der hier infolge des höheren Alters des Präparats sehr groß ist.

Präparat 22 (27,5 % Ameisensäure: 7 Monate alt; Wasserfällung: vgl. S. 43): Eine Probe wurde 5 Tage in kaltem Alkohol stehen gelassen, dann von dem ungeändert gebliebenen Rückstande abfiltriert. Die Aufspaltung betrug 7,0 % (25,5 %).

C. Die Spaltungen anderer Ameisensäureester durch Wasser.

Die Verseifung der Formylcellulose durch Wasser ließ die Frage aufkommen, ob dies etwa eine allgemeine Eigenschaft der Ameisensäureester sei. Es wurden daher einige analoge Versuche mit Äthyl- und Amylformiat gemacht, die diese Vermutung bestätigten.

a) Spaltungen des Äthylformiats.

Zu den Versuchen wurde ein älteres Präparat verwandt; es zeigte auf Lakmus stark saure Reaktion; beim Titrieren mit Barytwasser wurde das Vorhandensein einer erheblichen Menge freier Säure festgestellt. Das Äthylformiat wurde daher destilliert; sein Siedepunkt lag bei 55°. Jetzt reagierte es auf Lakmus nur noch schwach sauer, zeigte auch beim direkten Titrieren wenig freie Säure. Von dieser Substanz wurden je 0,5 g mit 50 ccm Wasser versetzt und die Lösung in der Kälte in einem Fläschchen mit eingeschliffenem Stopfen stehen gelassen. Das Gemisch wurde nach der erfolgten Einwirkung mit 200 ccm Wasser verdünnt und ohne weiteres mit Barytwasser und Phenolphtaleïn titriert. Hierbei titrierte sich die abgespaltene, freie Säure wie gewöhnlich, die Rotfärbung verschwand anfangs momentan. Von einem gewissen Zeitpunkt an, d. h. wenn die freie Säure neutralisiert war, blieb aber die Rotfärbung etwa ½ Minute bestehen. Dieser Punkt wurde als Umschlagspunkt genommen; er konnte einigermaßen genau bestimmt werden. Ließ man jetzt etwa ½ ccm Barytwasser zufließen, so blieb die Rotfärbung etwa 1 Minute bestehen, beim nächsten Zufluß schon länger usw., bis das gesamte Äthylformiat durch die Lauge verseift war und die Rotfärbung bestehen blieb; das war nach etwa 1—2 Stunden der Fall. Bei den meisten Versuchen wurde die Titration zu Ende geführt; es zeigte sich, daß das Äthylformiat, von geringen Versuchsfehlern abgesehen, vollständig verseift wurde. Die Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt: Tabelle VIII.

Dauer der Einwirkung des Wassers	Abgespaltene, freie Säure	
	in Prozenten der angewandten Gewichtsmenge	in Prozenten einer vollständigen Verseifung
Sofort titriert	5,8	9,3
2 Stunden	5,8	9,3
1 Tag	16,4	26,4
2 Tage	33,2	53,4
3 Tage	46,8	75,3
3 Tage	46,9	75,5
4 Tage	53,1	85,4
5 Tage	62,3	100,2

Trotz der Schwierigkeiten, die der Methode anhaften, sind die Werte genau genug, um erkennen zu lassen, daß die Aufspaltung gleichmäßig vor sich geht und nur gegen Schluß etwas langsamer wird.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden je 0,5 g mit 10 ccm Wasser auf dem lebhaft siedenden Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt. Vor dem Titrieren mußte abgekühlt werden, da die Verseifung durch Barytwasser in der Wärme so schnell vor sich ging, daß ein Umschlag nicht konstatiert werden konnte. Die Titration gestaltete sich dann genau so wie vorher. Folgende Versuche wurden ausgeführt:

Tabelle IX.

Dauer der Einwirkung des Wassers	Abgespaltene, freie Säure	
	in Prozenten der angewandten Gewichtsmenge	in Prozenten einer vollständigen Verseifung
6 Minuten	9,4	15,1
13 „	19,6	31,5
20 „	25,8	41,5
30 „	38,1	61,3
60 „	49,6	79,8
120 „	65,7	105,7!

Auch hier geht die Verseifung fast gleichmäßig vor sich; nur von der 30. Minute etwa an ist eine kleine Verlangsamung zu konstatieren.

b) Spaltungen des Isoamylformiats.

Da Amylformiat sich in Wasser nicht löst, liegen bei diesem Produkt die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei der Formylcellulose. Für die Versuche wurde ebenfalls ein älteres Präparat benutzt, das auf Lakmus sauer reagierte und beim Titrieren einen kleinen Anteil freier Säure anzeigte. Beim Destillieren ging der Ester bei 122,5° über. Von der gereinigten Substanz wurden 0,5—0,9 g mit 50 ccm Wasser vermischt; das Amylformiat schwamm obenauf. Es wurde durch

öfteres Schütteln mit dem Wasser in Berührung gebracht, schied sich aber ziemlich schnell wieder ab. Titriert wurde genau so, wie bei den Versuchen mit Äthylformiat, nur mußte heftiger und öfters dabei geschüttelt werden. Nach der Neutralisation der freien Säure dauerte das Verseifen durch Barytwasser etwas länger als beim Äthylformiat, etwa die doppelte Zeit; auch spaltete das Amylformiat nie die theoretische Menge seiner Säure ab. Es wurden folgende Versuche ausgeführt:

Tabelle X.

Dauer der Einwirkung des Wassers	Abgespaltene, freie Säure		Bemerkungen
	in Prozenten der angewandten Gewichtsmenge	in Prozenten einer vollständig. Verseifung	
Sofort titriert	2,6	6,6	Es wurde das nicht destill. Präparat untersucht
43 Stunden	4,4	11,1	
3 Tage	7,0	17,7	
4 Tage	7,8	19,7	
4 Tage	8,9	22,5	Zu diesem Versuch wurde ebenfalls das nicht destillierte Präparat angewandt
5 Tage	9,8	24,7	

Die Aufspaltung war nach 35 Tagen noch nicht vollständig; das Amylformiat war allerdings beim Schütteln kaum noch sichtbar, ließ sich aber durch den Geruch nachweisen.

Die Versuche zeigen, daß die Verseifung durch Wasser in der Kälte innerhalb der ersten 5 Tage ziemlich gleichmäßig vor sich geht.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden je 0,5 g Amylformiat mit 100 ccm Wasser auf dem Wasserbad erwärmt; vor dem Titrieren wurde abgekühlt. Es wurden nur einige Bestimmungen dieser Art ausgeführt:

Tabelle XI.

Dauer der Einwirkung des Wassers	Abgespaltene, freie Säure	
	in Prozenten der angewandten Gewichtsmenge	in Prozenten einer vollständigen Verseifung
$^3/_4$ Stunde	13,8	34,8
$1^3/_4$ „	27,2	68,6
$2^3/_4$ „	35,2	88,8

Die Verseifung verläuft in den ersten 2 Stunden gleichmäßig, in der 3. Stunde verlangsamt sie sich etwas. Nach $^3/_4$ Stunden ist sie durch die Wirkung des heißen Wassers schon weiter vorgeschritten als nach 5 Tagen durch kaltes; nach 3 Stunden ist sie bereits fast vollständig.

Die Verseifung des Amylformiats durch Wasser geht, vor allem in der Kälte, wesentlich langsamer vor sich, als die des Äthylformiats. Etwas größer ist die Analogie zur Formylcellulose; in der Wärme geht die Aufspaltung beim Amylformiat allerdings erheblich schneller vor sich; in der Kälte aber dürfte sie fast genau Schritt halten mit der bei der Bayerschen Formylcellulose.

Die in Tabelle VIII—XI angeführten Spaltungsversuche mit Äthyl- und Amylformiat wurden zur besseren Übersicht graphisch dargestellt (S. Kurve III und IV, S. 84).

Alle diese Verhältnisse sind sehr interessant; eine genauere und umfassendere Untersuchung nach exakten, physikalisch-chemischen Methoden, vielleicht auch noch mit anderen Estern der Ameisensäure, würde sich entschieden lohnen.

Zusammenfassung.

1. Durch Einwirkung eines Gemisches von Natriumformiat, Ameisensäure und Phosphoroxychlorid auf Cellulose erhält man Formylcellulose. Diese leitet sich von einem sehr weit abgebauten Cellulosemolekül her. Der Gehalt der Ameisensäure ist schwankend und steigt bis zu 30 % an. Ob aus dem Natriumformiat und dem Phosphoroxychlorid intermediär das Anhydrid der Ameisensäure gebildet wird und an der Reaktion teilnimmt, ließ sich nicht feststellen.

2. Läßt man das Natriumformiat aus dem Reaktionsgemisch fort, so erhält man ebenfalls und in kürzerer Zeit Formylcellulosen. Ihr Cellulosemolekül ist noch weiter abgebaut; der Gehalt an Ameisensäure ist ebenfalls schwankend, weist aber meistens höhere Werte auf.

3. Ähnliche Formylcellulosen erhält man nach den verschiedenen Patentschriften. Am vorteilhaftesten sind die Methoden, bei denen Hydratcellulosen mit Ameisensäure, ohne Zuhilfenahme sonstiger Mittel, behandelt werden.

4. In allen diesen Fällen übt die Ameisensäure auf das Cellulosemolekül neben ihrer veresternden Wirkung eine abbauende, hydrolysierende aus. Die Fähigkeit der Esterbildung hat sie nur, wenn Hydratcellulosen vorliegen oder während der Reaktion gebildet worden sind. Die entstandenen Ester sind nicht nach einfachen, molekularen Verhältnissen zusammengesetzt, bilden also kein Mono-, Di- oder gar Triformiat. Die für die Ameisensäure erhaltenen Werte sind sehr wechselnd, liegen aber zwischen den für Mono- und Diformiat berechneten.

5. Die Säurebestimmung wird durch Verseifung mit konzentrierter Schwefelsäure (2 : 1) und Destillation der abgespaltenen Säure im Wasserdampfstrom vorgenommen. Da durch die kochende, verdünnte Schwefelsäure aus dem Cellu-

losemolekül flüchtige Säuren abgespalten werden, die gleichzeitig mit der Ameisensäure übergehen, muß eine Korrektur in dieser Richtung angebracht werden.

6. Als Lösungsmittel kommen Zinkchlorid, Ameisensäure, Phenol, Pyridin, Acetin, Milchsäure und 50 % ige Essigsäure in Betracht. Hiervon lösen die beiden ersten jede Formylcellulose, die anderen nur solche mit höherem Säuregehalt. Mit Phenol lassen sich Trennungen in hoch und niedrig formylierte Anteile ausführen. Die Ameisensäure übt neben ihrer lösenden auch stets eine formylierende Wirkung aus; diese macht sich besonders bei niedrig formylierten Anteilen geltend.

7. Die Formylcellulosen sind äußerst unbeständig. Bei ihrer Herstellung unterliegen sie oft Aufspaltungen, die bis zur Bildung einer reinen Hydratcellulose führen können. Die Aufspaltungen treten beim Ausfällen ein. Wird Wasser als Fällungsmittel benutzt, so wirken die Wasserstoffionen verseifend ein, und zwar um so heftiger, je mehr hiervon vorhanden sind. Bei Alkohol als Fällungsmittel wird die Aufspaltung durch eine Bildung von Äthylformiat verursacht, das die zu seiner Bildung nötige Ameisensäure aus der Formylcellulose abspaltet, besonders wenn diese Esterbildung durch Katalysatoren (wie Phosphoroxychlorid und Sulfurylchlorid) beschleunigt wird.

8. Die Unbeständigkeit der Formylcellulose zeigt sich ferner bei ihrem Aufbewahren an der Luft. Hierbei werden beträchtliche Mengen Ameisensäure abgespalten. Dieser Anteil, der im Präparat haften bleibt, kann durch Erwärmen oder durch Abspülen mit Wasser oder Alkohol festgestellt werden.

9. Die Aufspaltung geht ferner beim Stehen mit Wasser vor sich und wird schließlich vollständig. Diese Reaktion verläuft in der Wärme viel schneller als in der Kälte. Dieselbe verseifende Wirkung des Wassers wurde an anderen Ameisensäureestern, dem Äthylformiat und dem Isoamylformiat, zahlenmäßig festgestellt.

Vita.

Ich, Paul Döge, evangelisch-lutherischer Konfession, wurde am 5. September 1889 in Leipzig geboren. Von Ostern 1899 ab besuchte ich die II. Realschule, darauf das städtische Realgymnasium (Petrischule) meiner Vaterstadt, und zuletzt das Realgymnasium zu Chemnitz. Hier erwarb ich Ostern 1909 das Reifezeugnis. Vom Sommersemester 1909 an studierte ich an der Universität Leipzig Chemie; hier bestand ich auch die für Chemiker vorgeschriebenen Verbandsexamina. Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Böttger, Hantzsch, Le Blanc, Wo. Ostwald, Rassow, Rinne, Stobbe, Wiener.